

**IDENTIFIKATION UND QUANTIFIZIERUNG  
VON KORROSIONSRELEVANTEN PARAMETERN  
IN MÜLLVERBRENNUNGSANLAGEN  
MITTELS CHARAKTERISIERUNG DER DEPONIERTEN PARTIKEL  
UND ELEKTROCHEMISCHER ONLINE-MESSUNGEN**

DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES DOKTORTITELS  
DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT  
DER UNIVERSITÄT AUGSBURG

VORGELEGT VON  
SIMONE MAISCH

OKTOBER 2011

UNIVERSITÄT AUGSBURG  
INSTITUT FÜR PHYSIK  
LEHRSTUHL FÜR EXPERIMENTALPHYSIK II

ERSTGUTACHTER: PROF. DR. S. HORN  
ZWEITGUTACHTER: PROF. DR. F. HAIDER  
TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG: 01.12.2011

*„Wenn die Menschen nur über das sprechen würden,  
was sie begreifen,  
würde es auf der Erde sehr still sein.“*

Albert Einstein





# INHALTSVERZEICHNIS

<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>iii</b>
<b>1 MOTIVATION.....</b>	<b>1</b>
<b>2 GRUNDLAGEN .....</b>	<b>5</b>
2.1 Müllverbrennungsanlagen .....	5
2.1.1 Funktionsweise .....	5
2.1.2 Reinigungstechniken .....	9
2.1.3 Zusammensetzung des Mülls und des Rauchgases.....	10
2.2 Korrosion .....	13
2.2.1 Thermodynamik .....	13
2.2.2 Grundlagen der elektrochemischen Kinetik .....	15
2.2.3 Charakterisierung des Korrosionsangriffs mittels Korrosionsleitwert-Messung .....	20
2.2.4 Charakterisierung des Korrosionsangriffs mittels Impedanzspektroskopie .....	21
2.2.5 Einfluss von Deckschichten auf den Korrosionsangriff .....	26
2.3 Korrosion in Müllverbrennungsanlagen .....	29
2.3.1 Korrosionsmechanismen.....	29
2.3.2 Partikel und Sulfatierung .....	34
2.3.3 Korrosionsprodukte und Beläge .....	45
<b>3 EXPERIMENTELLES .....</b>	<b>49</b>
3.1 Messungen mit der Korrosionssonde .....	50
3.1.1 Aufbau der Korrosionssonde .....	50
3.1.2 Partikeleinfang .....	52
3.1.3 Elektrochemische Messungen.....	53
3.1.4 Analyse der Korrosionsprodukte und Beläge.....	56
3.2 Messpositionen in den Müllverbrennungsanlagen.....	59
3.3 Labormessungen .....	62
3.3.1 Elektrochemische Messungen.....	62
3.3.2 Sulfatierungskinetik der Partikel .....	63

<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>	<b>65</b>
4.1	Partikeleinfang im GKS .....	65
4.1.1	Morphologie und Elementzusammensetzung auf inerten Substraten.....	66
4.1.2	Morphologie auf Stahlsubstraten .....	76
4.1.3	Partikelgrößenverteilung auf inerten Substraten .....	78
4.2	Elektrochemische Messungen im GKS .....	84
4.2.1	Validierung der Korrosionsleitwert-Messmethode mittels Impedanzspektroskopie .....	84
4.2.2	Zeitabhängigkeit der Abzehrrate.....	88
4.2.3	Einfluss der Rohrwand- und Rauchgastemperatur auf den Korrosionsangriff .....	91
4.2.4	Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit des Rauchgases auf den Korrosionsangriff .....	98
4.2.5	Einfluss der Rauchgaszusammensetzung auf den Korrosionsangriff .....	100
4.2.6	Einfluss der Betriebsparameter auf den Korrosionsangriff .....	101
4.3	Korrosionsprodukte und Beläge im GKS .....	105
4.3.1	Einfluss der Rauchgastemperatur auf die Korrosionsprodukte .....	105
4.3.2	Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit des Rauchgases auf die Korrosionsprodukte und Beläge .....	108
4.4	Messungen in anderen Müllverbrennungsanlagen .....	114
4.4.1	Elektrochemische Messungen.....	114
4.4.2	Korrosionsprodukte und Beläge .....	116
4.5	Labormessungen .....	120
4.5.1	Elektrochemische Messungen.....	120
4.5.2	Sulfatierungskinetik der Partikel .....	125
<b>5</b>	<b>BILANZ DER STOFFSTRÖME .....</b>	<b>127</b>
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>135</b>
	<b>ANHANG .....</b>	<b>141</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>149</b>
	<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>157</b>
	<b>ZUR PERSON .....</b>	<b>161</b>

# ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

## Elemente

H	Wasserstoff
Be	Beryllium
C	Kohlenstoff
Ca	Kalzium
Cl	Chlor
F	Fluor
Fe	Eisen
K	Kalium
Mo	Molybdän
Na	Natrium
O	Sauerstoff
Pb	Blei
S	Schwefel
Si	Silizium
Zn	Zink

## Chemische Verbindungen

HCl	Chlorwasserstoff
NaCl	Natriumchlorid
KCl	Kaliumchlorid
CaCl <sub>2</sub>	Kalziumchlorid
Cl <sub>2</sub>	Chlor
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
CO	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid
SO <sub>3</sub>	Schwefeltrioxid
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Natriumsulfat
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kaliumsulfat
CaSO <sub>4</sub>	Kalziumsulfat
BaSO <sub>4</sub>	Bariumsulfat
CaO	Kalziumoxid

(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ammoniumsulfat
FeCl <sub>2</sub> /FeCl <sub>3</sub>	Eisenchlorid
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Eisenoxid
FeS <sub>2</sub>	Eisensulfid
N <sub>2</sub>	Stickstoff
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
H <sub>2</sub> O	Wasser
HF	Flusssäure
SiC	Siliziumcarbid

## Abkürzungen

ads	adsorbiert
CFD	Numerische Strömungsmechanik (engl.: computational fluid dynamics)
CNLS	Komplexe nicht-lineare Regression (engl.: complex nonlinear least square)
CPE	Konstantes Phasenelement (engl.: constant phase element)
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse (engl.: energy dispersive X-ray analysis)
EIS	elektrochem. Impedanzspektroskopie
ESEM	REM unter atm. Bedingungen (engl.: environmental scanning electron microscope)

g	gasförmig
GKS	Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH
IACM	in-situ Alkalichlorid- Messung
Im { $\mathbb{Z}$ }	Imaginärteil der Impedanz
KLW	Korrosionsleitwert
l	flüssig (engl.: liquid)
Me	Metall
MVA	(Kessel der) Müllverbren- nungsanlage
Ox	Oxidation
PVC	Polyvinylchlorid
Re	Reduktion
Re { $\mathbb{Z}$ }	Realteil der Impedanz
REM	Rasterelektronenmikro- skop
RW	Kesselzugrückwand
s	fest (engl.: solid)
SCS	Sprühreinigungssystem (von engl.: shower cleaning system)
SNCR	Selektive nicht- katalytische Reduktion (engl.: selective non- catalytic reduction)
ÜH	Überhitzer
VW	Kesselzugvorderwand
Z	(Kessel-)Zug

# 1 MOTIVATION

Müllverbrennungsanlagen (MVA) dienen zunächst primär der Inertisierung von Müll. In Deutschland ging die erste MVA als Folge der letzten Choleraepidemie am 1. Januar 1896 in Hamburg in Betrieb und entsorgte den Müll von 300.000 Menschen. In den immer dichter besiedelten Ballungsräumen der heutigen Zeit ist die Mengen- und Volumenreduktion eine weitere wichtige Aufgabe von MVA. So wurde das Gesamtaufkommen von Siedlungsabfällen in Deutschland im Jahr 2006 vom statistischen Bundesamt mit 46 Millionen Tonnen beziffert. Hinzu kommt, dass wiederum aus Gründen der Inertisierung, seit dem 1. Juni 2005 das Deponieren von unbehandelten Siedlungsabfällen verboten ist. In MVA gelangt allerdings nur der Müll, der nicht auf andere Art umweltverträglich behandelt oder verwertet werden kann. Über 60% des anfallenden Hausmülls, wie z. B. Bioabfall, Altpapier, Altglas oder Verpackungen, werden verwertet bzw. recycelt. Ein Teil des zu verbrennenden Mülls wird in Industrieanlagen wie z. B. Zementwerken mitverbrannt. Hierbei liegt die genehmigte Kapazität bei 3,5 Millionen Tonnen pro Jahr. Der restliche Müll wird in MVA verbrannt. Bis Ende 2010 gab es in Deutschland 69 MVA mit einer Gesamtkapazität von rund 20 Mt/a. Bei der thermischen Behandlung von Müll wird durchschnittlich eine Massenreduktion von 70 - 80% und eine Volumenreduktion von 85 - 90% erreicht. [Umweltbundesamt 2008, Schwolow 2010]

Die energetische Nutzung der Verbrennungswärme in MVA erfolgt mithilfe von Wärmetauschern. Hierbei wird dem Rauchgas thermische Energie entzogen, die entweder in elektrische Energie umgewandelt oder als Fernwärme genutzt wird. Der durchschnittliche elektrische Bruttowirkungsgrad einer modernen MVA beträgt ca. 13%, der Wärmeeffizienzgrad ca. 34%. Die abgegebenen Energiemengen aller MVA in Deutschland im Jahr 2006 betrugen ca. 6,3 TWh elektrische Energie und 17,2 TWh Wärme. [Umweltbundesamt 2008] Die elektrische Energiemenge entspricht rund 0,2% des Primärenergieverbrauchs. [Ageb 2011]

Die Effektivität und Wirtschaftlichkeit von MVA werden durch den Korrosionsangriff des Rauchgases vor allem an den metallischen Einbauten zur Wärmeübertragung und Energiegewinnung, wie z. B. den Überhitzern, beeinträchtigt. Er führt zu einer verstärkten Abzehrung der Rohrwände und einem vorzeitigen Versagen der metallischen Komponenten. Es ergeben sich zusätzliche Kosten durch die notwendigen Reparatur-

arbeiten und eine geringere Verfügbarkeit der MVA durch zum Teil außerplanmäßige Revisionen. Daher ist eine Charakterisierung des Korrosionsangriffs notwendig. Die bisherige Ermittlung des Korrosionsangriffs mit Messmethoden wie z. B. Wandstärkemessungen, hat den Nachteil, dass sie nur Offline, das heißt nach dem Abfahren der MVA erfolgen kann, und daher nur die Ergebnisse von integrierten Zeiträumen interpretiert werden können. Hieraus können die für den Korrosionsangriff relevanten Parameter einer MVA nicht ermittelt werden, deren Kenntnis zur Verminderung der Korrosion jedoch entscheidend wäre. Es hat sich z. B. gezeigt, dass bei nahezu baugleichen MVA ein quantitativ sehr unterschiedlicher Korrosionsangriff auftreten kann, der mit den Ergebnissen der herkömmlichen Messmethoden nicht erklärbar ist.

Zur Online-Charakterisierung des Korrosionsangriffs, die eine Aussage über den aktuellen Zustand einer MVA hinsichtlich Korrosion während des laufenden Betriebs ermöglicht, wurde daher von B. Waldmann [Waldmann 2007 a] eine Korrosionssonde entwickelt, die auf Basis einer elektrochemischen Messung die Abzehrrate ermittelt. Die verwendete Messmethode des Korrosionsleitwerts (KLW) hat allerdings den Nachteil, dass das Messsignal eine Überlagerung von mehreren Prozessen, vereinfacht des Übertritts der Eisen(Fe)-Ionen aus dem Stahl in den Elektrolyten und der Leitfähigkeit des Elektrolyten, darstellt. Bei den Messungen von B. Waldmann stützte man sich auf die Ergebnisse von D. Schettler [Schettler 2006], dass der Widerstand des Elektrolyten vernachlässigbar sei, und die Messwerte hauptsächlich von der für den Korrosionsangriff relevanten Größe, dem Durchtritt der Fe-Ionen, abhängen.

Erstes Ziel dieser Arbeit ist es daher, die Annahme, dass der Einfluss des Elektrolytwiderstandes vernachlässigbar ist, speziell für die Korrosionssonde zu überprüfen. Dies soll mit der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) erfolgen.

Hauptursächlich für die Korrosion in MVA ist die sogenannte chlorkatalysierte aktive Oxidation, bei der aus dem Rauchgas deponiertes Chlor (Cl) den Korrosionsangriff katalysiert. Entscheidend für den Korrosionsangriff an einer bestimmten Position im Kessel ist, welche korrosiven Bestandteile im Rauchgas der MVA enthalten sind und vor allem welche davon auf den metallischen Einbauten deponiert werden. Bisher wurden von C.F. Deuerling [Deuerling 2009] zwar die im Rauchgas enthaltenen Partikel analysiert, jedoch nicht die tatsächlich auf den Überhitzern deponierten.

Zweites Ziel dieser Arbeit ist daher die Charakterisierung der deponierten Partikel unter Variation der Rauchgas- und Rohrwandtemperatur, das heißt Analysen an verschiedenen Positionen in der MVA.

Zur langfristigen Reduktion des Korrosionsangriffs in MVA ist die Identifikation der Betriebsparameter notwendig, die die Korrosion beeinflussen. Drittes Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die Identifikation und Quantifizierung der für den Korrosionsangriff in MVA relevanten Parameter im Rauchgas, das heißt außerhalb des Brennbetts.

---

Relevante und in der Literatur, z. B. bei J. Kümmel [Kümmel 1994], diskutierte Parameter sind die Rauchgas- und Rohrwandtemperatur. Zur Charakterisierung ihres Einflusses sollen im Rahmen dieser Arbeit an verschiedenen Positionen im Kessel der MVA und bei verschiedenen Temperaturen der Korrosionssonde elektrochemische Messungen vorgenommen werden. Des Weiteren soll der Einfluss der Rauchgastemperatur auf die Bildung der Korrosionsprodukte und Beläge analysiert werden und ein möglicher Zusammenhang zwischen elektrochemisch gemessenem Korrosionsangriff und der Ausbildung dieser diskutiert werden.

Bei den Messungen mit der Korrosionssonde hat sich bei B. Waldmann [Waldmann 2007 a] eine zeitliche Abhängigkeit des Aufbaus der Korrosionsprodukte und Beläge gezeigt. Speziell für die Korrosionssonde ergibt sich daher die Verweilzeit, das heißt die Zeitabhängigkeit der Abzehrrate, als weiterer relevanter Parameter, dessen Einfluss charakterisiert werden soll.





## **2 GRUNDLAGEN**

### **2.1 Müllverbrennungsanlagen**

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zum Aufbau und der Funktionsweise von MVA zusammengefasst, die zum Verständnis dieser Arbeit notwendig sind. Im Unterkapitel „Funktionsweise“ werden die relevanten Bestandteile einer MVA sowie deren Funktionen erläutert. Entscheidend für die Messungen mit der Korrosionssonde ist die Bildung von Korrosionsprodukten und Belägen, die von den „Reinigungstechniken“ beeinflusst werden. Für den Korrosionsangriff sind die „Zusammensetzung des Mülls und Rauchgases“ wichtige Parameter.

Anlagen zur thermischen Verwertung bzw. Entsorgung von Abfall werden in dieser Arbeit als MVA bezeichnet, da der Fokus vor allem auf dem technischen Prozess liegt. Mit „Müll“ wird Hausmüll sowie hausmüllähnlicher Gewerbeabfall bezeichnet.

#### **2.1.1 Funktionsweise**

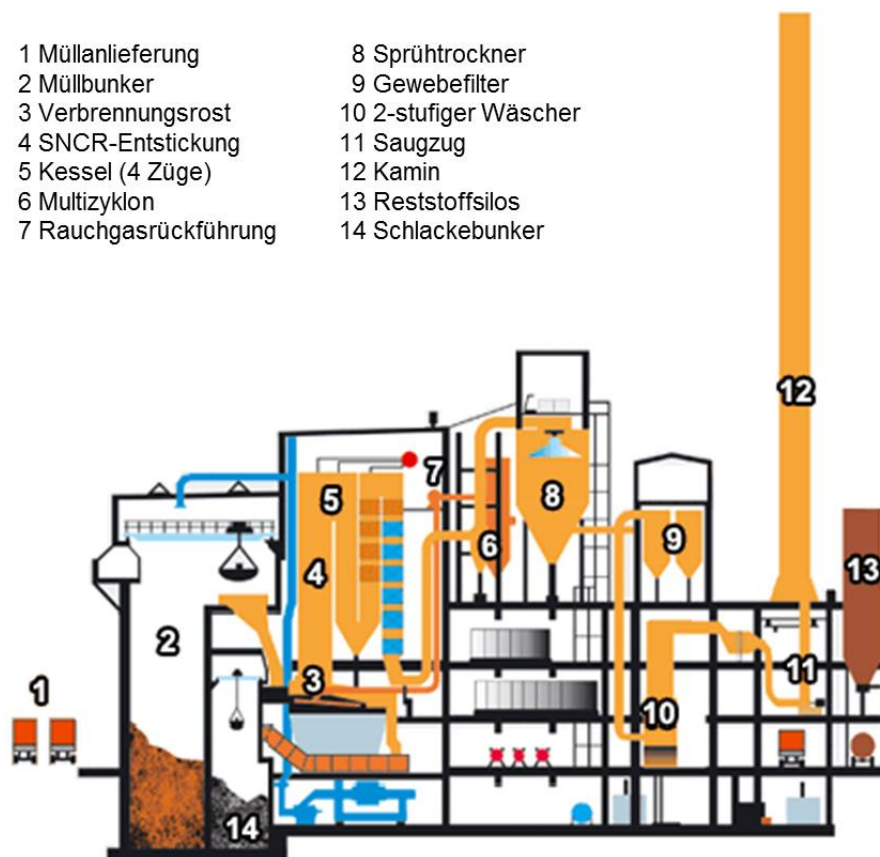
In Abbildung 2 - 1 sind die wichtigsten Bestandteile einer MVA skizziert. MVA bestehen aus einem Müllbunker, dem Verbrennungsrost im Feuerraum, dem 4-zügigen Kessel mit der Dampferzeugung, der Rauchgasreinigung und dem Kamin.

##### **Verbrennungsrost und Feuerung**

Die Müllanlieferung erfolgt per LKW (siehe Abbildung 2 - 1, Punkt 1). Der Müll wird im Müllbunker (Punkt 2) deponiert, der zur Zwischenlagerung und Homogenisierung des Mülls dient. Von dort wird er über einen Kran mit Greifarm in den Aufgabetrichter gegeben, der über dem Verbrennungsrost (Punkt 3) mündet. Auf dem Verbrennungsrost verbrennt der Müll typischerweise in fünf Zonen, während er über den Rost transportiert wird. Bei einer optimalen Verbrennung finden fünf Teilprozesse entsprechend der fünf Zonen statt: Trocknung, Entgasung, Vergasung, Verbrennung und Restausbrand der Schlacke. Bei der Verbrennung bilden sich gasförmige Produkte sowie kleinste Partikel, die als Aerosole aus dem Brennbett ausgetragen werden bzw. später aus den gasförmigen Produkten bei Abkühlung und Übersättigung des Rauchgases auskondensieren. Der Begriff Rauchgas bezeichnet im Folgenden sowohl das Gas, als auch die darin enthaltenen Partikel.

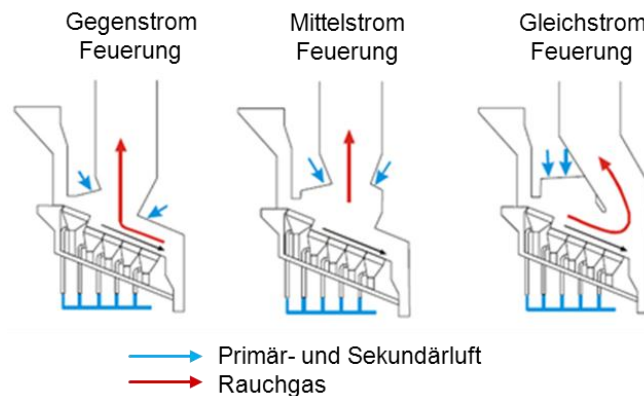
Auf dem Rost verbleibt die nicht weiter zersetzbare Schlacke, die an dessen Ende in ein Wasserbad fällt und von dort in den Schlackebunker (Punkt 14) transportiert wird. Die Verweilzeit des Mülls auf dem Rost beträgt ca. eine Stunde. Die Verbrennungsroste können als Treppenroste (Vor- und Rückschubroste), Walzenroste und seltener auch als Wanderroste ausgelegt sein.

Aus der anfallenden Schlacke werden Metalle, darunter hauptsächlich Fe zurückgewonnen. Die verbleibende Schlacke wird anschließend zu einem Großteil (ca. 45% im Jahre 2007) für den Straßen- und Wegebau verwendet. Weiteren Einsatz findet sie im Berg- und Deponiebau. [Umweltbundesamt 2008]



**Abbildung 2 - 1:** Schematischer Aufbau einer MVA, nach [GKS 2010]

Die für die Verbrennung notwendige Luft, die sogenannte Primärluft, wird durch Öffnungen von unten durch den Verbrennungsrost eingeblasen. Um eine vollständige Verbrennung zu erreichen, wird zusätzlich oberhalb des Rostes Sekundärluft über die Rauchgasrückführung (siehe Abbildung 2 - 1, Punkt 7) eingedüst. Zur Optimierung der Verbrennung werden verschiedene Geometrien von Feuerräumen eingesetzt, die sich vor allem in der Führung des Rauchgasstroms zum Feuer unterscheiden. Die drei häufigsten sind die in Abbildung 2 - 2 dargestellte Gegenstrom-, Mittelstrom- und Gleichstromfeuerung.



**Abbildung 2 - 2:** Verschiedene Geometrien von Feuerräumen, nach [Görner 2001]

Ein Verfahren, das zur Reduktion der Stickoxide eingesetzt wird, ist die selektive nicht-katalytische Reduktion (SNCR). Dabei wird dem Rauchgas über dem Feuerraum (siehe Abbildung 2 - 1, Punkt 4) Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) zugegeben, welches die Stickoxide in Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) umwandelt.

### Kessel

Das Rauchgas gelangt vom Verbrennungsrost in den Kessel (siehe Abbildung 2 - 1, Punkt 5), der entweder aus typischerweise vier vertikal verlaufenden Zügen besteht oder als „tailend“-Kessel mit einem horizontal verlaufenden Kesselende ausgelegt ist. In den Zügen wird dem Rauchgas über diverse Wärmetauscherflächen, wie wasserdampfdurchströmte Wände und Schotten, sowie im Rauchgasweg eingebrachte Rohre, wie die Überhitzer und Economiser, thermische Energie entzogen. Im vorderen Bereich des Kessels, im 1. und 2. Zug, geschieht dies vor allem über Wärmestrahlung. Im hinteren Teil, im 3. und 4. Zug, über Konvektion an Berührungseinbauten.

Für die wärmetechnische Auslegung des Kessels gibt es unterschiedlichste Konzepte zur Optimierung der Energieausnutzung. Der Frischdampf wird in mehreren Stufen in den Wärmetauschern erwärmt. Typischerweise wird er in den Economisern vorgewärmt und erreicht seine Maximaltemperatur in den Überhitzern. Eine ausführliche Diskussion der wärmetechnischen Auslegung findet sich z. B. bei Foster et al. [Foster 2007]. Die Überhitzer bestehen aus einem niedriglegierten warmfesten Stahl, typischerweise 16Mo3<sup>1</sup>.

Nach den Endüberhitzern wird der Frischdampf entweder mittels einer Turbine zur Erzeugung von elektrischer Energie oder als Fernwärme zum Heizen von Haushalten bzw. als Prozesswärme für Industrieanlagen genutzt. Typische Dampfparameter sind Temperaturen zwischen 320 °C und 420 °C und Drücke im Bereich von 32 bar bis 65 bar. Vereinzelt findet man auch Temperaturen von 500 °C. Diese sind allerdings nur mit einem erheblichen Aufwand möglich, z. B. dem Einsatz von teuren Nickel-Basis-Legierungen für die Wärmetauscher. [Foster 2007]

<sup>1</sup> Die Werkstoffzusammensetzung ist im Anhang A.1 tabelliert.

### **Rauchgasreinigung**

Nach dem Kessel gelangt das Rauchgas in die Rauchgasreinigung. Im Multizyklon (siehe Abbildung 2 - 1, Punkt 6) werden die im Rauchgas enthaltenen Stäube abgeschieden. Eine Trocknung findet im Sprühtrockner (Punkt 8) statt. Im Gewebefilter (Punkt 9) werden dem Rauchgas über die Zugabe von Aktivkohle oder Braunkohlensstaub Dioxine, Furane, Reststaub und Schwermetalle entzogen. In der chemischen Reinigung werden über Wäscher (Punkt 10) Schadstoffe wie Chlorwasserstoff (HCl), Flusssäure (HF), Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>), Schwermetalle und durch die Zugabe von NH<sub>3</sub> (analog zum 1. Kesselzug) Stickoxide aus dem Rauchgas abgeschieden. Nach dem Saugzug (Punkt 11) wird das verbleibende Gas über den Kamin (Punkt 12) an die Umgebung abgegeben. Die festen Rückstände der Flugasche und Rauchgasreinigung kommen in die Reststoffsilos (Punkt 13). [Deuerling 2009]

Zur Begrenzung der Emissionen von MVA trat am 1. Dezember 1990 die 17. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe (17. BImSchV) in Kraft. Sie schrieb für Deutschland weltweit die bis dahin anspruchsvollsten Grenzwerte zur Begrenzung der Luftschadstoffemissionen für MVA vor, insbesondere für krebserzeugende und toxische Stoffe wie Dioxine und Schwermetalle. Zur Minimierung von Schadstoffen wurden Mindesttemperaturen und eine Mindestverweildauer im Verbrennungsbereich von 2 s bei 850 °C vorgeschrieben. Die 1990 für Deutschland festgelegten Regelungen bilden bis heute die Grundlage für Grenzwerte im europäischen Recht. [Umweltbundesamt 2008]

### **Betriebsparameter**

Der Betrieb einer MVA wird durch Betriebsparameter überwacht, die durch Stellgrößen gesteuert werden können. Die Hauptparameter beschreiben den Frischdampf, den Müll, den Verbrennungsrost, die Primär- und Sekundärlufteindüsung, die Rauchgaszusammensetzung, die Temperaturen, den Volumenstrom des Rauchgases, die Reinigungstechniken im Kessel und die Rauchgasreinigung. In Tabelle 2 - 1 sind ausgewählte Betriebsparameter aufgelistet, die am Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH (GKS) erfasst werden. Die Stellgrößen sind blau hinterlegt. Es wird deutlich, dass der Betrieb einer MVA hauptsächlich im Bereich der Verbrennung, das heißt durch den Antrieb des Verbrennungsrostes, die Eindüsung der Primär- und Sekundärluft und die Müllaufgabe beeinflusst werden kann. Die Vielzahl der Parameter, die zum Teil voneinander abhängen, zeigt, dass der Betrieb einer MVA ein komplexer Prozess ist.

**Tabelle 2 - 1:** Ausgewählte Betriebsparameter am GKS; blau hinterlegt: Stellgrößen; Einheit DH: Doppelhub

Hauptparameter	Betriebsparameter	Einheit	Hauptparameter	Betriebsparameter	Einheit
Frischdampf	Frischdampfmenge	t/h	Temperaturen	Feuerraum Z1	°C
	Frischdampfdruck	bar		Feuerraum Z2	°C
	Frischdampftemperatur	°C		Feuerraum Z3	°C
Müll	Müllmenge Stundenwert	t/h		Feuerraum Z4	°C
	Müllaufgabe	DH/h		Feuerraum Z5	°C
Verbrennungs- rost	Rost Antrieb Z1	DH/h		Kesseleintritt	°C
	Rost Antrieb Z2	DH/h		Feuerraum Kesseldecke	°C
	Rost Antrieb Z3	DH/h		Ende 2. Zug	°C
Primärluft	Primärluft	1000 m <sup>3</sup> /h		3. Zug vor Überhitzerpaket 6	°C
	Unterwind Z1	1000 m <sup>3</sup> /h		3. Zug vor Überhitzerpaket 5	°C
	Unterwind Z2	1000 m <sup>3</sup> /h		3. Zug vor Überhitzerpaket 4	°C
	Unterwind Z3	1000 m <sup>3</sup> /h		3. Zug vor Überhitzerpaket 3	°C
	Unterwind Z4	1000 m <sup>3</sup> /h		3. Zug vor Überhitzerpaket 2	°C
	Unterwind Z5	1000 m <sup>3</sup> /h		vor Economiser	°C
	Plattenluft Z1	1000 m <sup>3</sup> /h		Kesselaustritt	°C
	Plattenluft Z2	1000 m <sup>3</sup> /h	Volumenstrom Rauchgas	Volumenstrom Rauchgas vor Kamin	1000 m <sup>3</sup> /h
	Plattenluft Z3	1000 m <sup>3</sup> /h		Volumenstrom Rauchgas vor Sprühtrockner	1000 m <sup>3</sup> /h
	Plattenluft Z4	1000 m <sup>3</sup> /h	Reinigungs- techniken	Rußblasen, Dampf nach Rußblasen	°C
Sekundärluft	Sekundärluft	1000 m <sup>3</sup> /h		Shower Cleaning, Wegmessung Düse	m
	Rezirkulationsgas	1000 m <sup>3</sup> /h	Rauchgas- reinigung	pH - Waschstraße 1	pH
Rauchgas- zusammen- setzung	Feuchte Rauchgas vor Sprühtrockner	%		pH - Waschstraße 2	pH
	Feuchte Rauchgas Kesselaustritt	%			
	O <sub>2</sub> Gehalt Kesselaustritt trocken	Vol%			
	CO Gehalt Kesselaustritt	mg/m <sup>3</sup>			
	CO Gehalt Kamin	mg/m <sup>3</sup>			
	CO <sub>2</sub> Gehalt Kesselaustritt	%			

### 2.1.2 Reinigungstechniken

Die im Rauchgas mitgeführten Partikel lagern sich auf allen Flächen im Kessel ab. An „kalten“ Flächen können zudem Gase auskondensieren. Im Laufe der Reisezeit des Kessels bilden sich daraus Beläge, die immer weiter anwachsen und den Kessel verschlacken und verschmutzen. Dies führt zum einen zu einem Druckanstieg im Kessel, zum anderen zu einer Reduktion des Energieübertrags an den Wärmetauschern. Zur Abreinigung der Beläge während des laufenden Betriebs der MVA werden daher verschiedene Reinigungsmaßnahmen durchgeführt. Diese beeinflussen auch die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen mit der Korrosionssonde, da für die Messungen eine

stabile Schicht aus Korrosionsprodukten und Belägen auf dem Sensor<sup>2</sup> notwendig ist (siehe Kapitel 3.1.3). Folgende Reinigungstechniken werden am GKS durchgeführt:

- Shower Cleaning System (SCS): Die Kesselwände im 2. Zug werden in zeitlichen Abständen von einigen Tagen mit Wasser gereinigt. Dies geschieht mithilfe einer Tellerdüse, die vertikal von oben nach unten durch den Zug gefahren wird. Der Reinigungseffekt ist noch nicht genau verstanden. Er entsteht entweder durch Abstreifen der Beläge, verursacht durch den thermischen Schock beim Verdampfen des Wassers, oder durch Abwaschen aufgrund der Benetzung mit Wasser.
- Rußblasen: Rußblasen findet an den Überhitzern im 3. Zug statt. In einem Rhythmus von üblicherweise 8 h werden die Beläge mittels Wasserdampf, das dem Frischdampfsystem entnommen wird, von den Überhitzern geblasen.
- Sprengreinigung: Diese Reinigung findet nach Bedarf statt, das heißt bei starker Verschmutzung des Kessels. Durch die Sprengung eines mit Gas gefüllten Beutels wird eine Druckwelle im Kessel erzeugt, die die Beläge von den Wänden und Einbauten entfernt.

Durch das zyklische Rußblasen werden die auf den Überhitzern im 3. Zug gebildeten Beläge partiell abgereinigt. Nach Harpeng et al. [Harpeng 2005] bildet sich dabei eine stabile innere Schicht und nur die äußeren Schichten werden teilweise abgereinigt. Einer Modellrechnung des GKS zufolge beträgt das Wachstum der Beläge am Überhitzer durchschnittlich 5 µm/h. [Deuerling 2009]

### 2.1.3 Zusammensetzung des Mülls und des Rauchgases

Der in MVA verbrannte Hausmüll, sowie der hausmüllähnliche Gewerbeabfall, setzt sich aus verschiedenen Fraktionen zusammen (siehe Tabelle 2 - 2). Ein Teil des Mülls wird dabei als Fein- und Mittelmüll zusammengefasst. Dieser bezeichnet feste häusliche Abfallstoffe. Einen großen Anteil haben außerdem organische Abfälle, Papier, Pappe und Kartonagen, diverse Kunststoffe und Verbunde sowie Hygieneprodukte. Das für die Korrosion relevante Element ist vor allem Cl, welches in den verschiedenen Fraktionen in unterschiedlichem Maße enthalten ist. Es ist bei den Angaben zu beachten, dass die Bestimmung des Cl-Gehalts aufgrund der Schwierigkeiten einer repräsentativen Probennahme relativ großen Ungenauigkeiten unterworfen ist. [Warnecke 2008]

---

<sup>2</sup> Der Sensor ist die Messeinheit der Korrosionssonde (vgl. Kapitel 3.1.1).

**Tabelle 2 - 2:** Abfallfraktionen von Hausmüll und hausmüllähnlichem Gewerbeabfall und deren H<sub>2</sub>O und Cl-Gehalt<sup>3</sup>; TS: Trockene Substanz, nach [Warnecke 2008]

Fraktionen	Anteil am Restmüll [% TS]	H <sub>2</sub> O-Gehalt [%]	Cl-Gehalt [%]	Anteil am Restmüll*Cl-Gehalt
Feinmüll	12,6	28,7	0,25	3,15
Mittelmüll	11,6	49,7	0,48	5,57
Organik	14,1	61,3	1,10	15,51
Papier, Pappe, Kartonagen	10,0	21,9	0,59	5,90
Kunststoffverpackungen, Folien Sonstige Kunststoffe	9,5	14,3	2,70	26,65
Textilien, Schuhe	5,2	12,0	1,01	5,25
Sonstige Verbunde Verbundverpackungen Elektronikschrott, Staubsaugerbeutel	10,5	9,4	3,40	35,70
Holz	1,6	13,9	0,90	1,44
Hygieneprodukte	9,0	61,8	0,40	3,60
Leder, Gummi, Kork	0,5	6,0	5,90	2,95

Der Korrosionsangriff in MVA wird hauptsächlich durch die chlorkatalysierte aktive Oxidation verursacht (siehe Kapitel 2.3.1). Entscheidend für die Korrosion ist daher neben der Zusammensetzung des Mülls, welche Bestandteile aus dem Brennbett ins Rauchgas ausgetragen werden. Der freigesetzte Anteil wird über die Transferkoeffizienten angegeben, die von der chemischen Zusammensetzung des Brennstoffes sowie den chemischen Bindungen der entsprechenden Elemente abhängen. R. Warnecke [Warnecke 2005] hat die Transferkoeffizienten aus einem Vergleich der Elementverteilung in der Schlacke und im Abgas für einige Elemente exemplarisch ermittelt. Die Werte sind in Tabelle 2 - 3 den Daten von Belevi et al. [Belevi 2000] gegenübergestellt. Es ergeben sich bei einigen Elementen, z. B. Fluor (F), Natrium (Na), Schwefel (S), Kalzium (Ca) und Fe, deutlich unterschiedliche Transferkoeffizienten. Wie die Müllzusammensetzung sind auch die Transferkoeffizienten von verschiedenen Faktoren, wie z. B. der Anlagenkonstruktion und den Betriebsparametern abhängig, und sind daher eher als Tendenzen zur groben Orientierung anzusehen. Übereinstimmend wird bei beiden Quellen ein sehr hoher Transferkoeffizient für Cl im Bereich von rund 90% gefunden.

Die durchschnittliche Zusammensetzung des Rauchgases einer MVA liegt nach Schroer et al. [Schroer 2002] typischerweise bei 68 (Volumen)% N<sub>2</sub>, 15% H<sub>2</sub>O, 10% Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und 7% Sauerstoff (O<sub>2</sub>). Als Nebenbestandteile, deren Gehalte jedoch sehr stark variieren, werden unter anderem HCl, SO<sub>2</sub>, Natriumchlorid (NaCl) und Kaliumchlorid (KCl) gefunden.

<sup>3</sup> Die Bestimmung des Cl-Gehaltes ist mit Standardabweichungen von im Mittel 40% (in Spitzen bis zu 80%) behaftet.

**Tabelle 2 - 3:** Transferkoeffizienten ausgewählter Elemente, nach [Warnecke 2005, Belevi 2000]

Element	Transferkoeffizient [%] [Warnecke 2005]	Transferkoeffizient [%] [Belevi 2000]
F	34	59 - 71
Na	28	6 - 10
Mg	8	5 - 7
Al	10	7 - 11
Si	5	2 - 4
P	10	10 - 14
S	54	77 - 85
Cl	87	88 - 92
K	35	28 - 38
Ca	16	6 - 10
Ti	9	9 - 15
Fe	8	1
Zn	54	49 - 65
Br	86	85 - 93
Pb	53	49 - 63



## 2.2 Korrosion

Unter Korrosion versteht man allgemein die Zerstörung eines Werkstoffes bedingt durch Reaktionen mit seiner Umgebung. Das reine Versagen eines Bauteils aufgrund von mechanischen oder anderen physikalischen Prozessen ist nicht gemeint.

Die Korrosion von Metallen beruht typischerweise auf elektrochemischen Reaktionen. Im Allgemeinen werden große Teile der Werkstoffe in die entsprechenden Korrosionsprodukte umgewandelt. Hieraus resultiert eine völlige Veränderung der Werkstoffeigenschaften, die letztendlich zum Funktionsversagen führt. Unterschieden wird zwischen flächigem Materialabtrag, der langfristig zum Ausfall des Bauteils führt, und einem zeitweise lokal stark erhöhten Korrosionsangriff, z. B. dem sogenannten Lochfraß. Dieser kann in MVA aufgrund der im Anschluss notwendigen Reparaturen zum Abschalten der ganzen Anlage führen. [Gellings 1981, Tostmann 2001]

In diesem Kapitel wird im Unterkapitel „Thermodynamik“ die Triebkraft für die Korrosionsreaktionen erläutert und in „Grundlagen der elektrochemischen Kinetik“ die Geschwindigkeit der Reaktionen diskutiert. Die Elektrochemie bildet die Basis für die verwendeten Standard-Online-Messmethoden mit der Korrosionssonde, die in „Charakterisierung des Korrosionsangriffs mittels Korrosionsleitwert-Messung“ beschrieben wird. Die „Charakterisierung des Korrosionsangriffs mittels Impedanzspektroskopie“ wird im Rahmen dieser Arbeit als neue Messmethode mit der Korrosionssonde eingeführt.

Bei der Hochtemperaturkorrosion findet die elektrochemische Korrosion allerdings nicht in wässrigen Elektrolyten statt, sondern in Festkörperelektrolyten, die sich durch Reaktion mit der Gasphase bilden. Die Grundlagen werden zunächst für wässrige Elektrolyten erläutert. Im Unterkapitel „Einfluss von Deckschichten auf den Korrosionsangriff“ wird auf die Besonderheiten von Festkörperelektrolyten eingegangen.

### 2.2.1 Thermodynamik

Mithilfe der Thermodynamik lässt sich beschreiben, ob eine Reaktion von selbst abläuft. Jedes System strebt danach, ein den jeweiligen freien thermodynamischen Variablen entsprechendes thermodynamisches Potential zu minimieren.

Läuft eine Reaktion isobar und isotherm ab, so ist das entsprechende thermodynamische Potential die freie Enthalpie  $G$ . Für eine Änderung von  $\Delta G$  gilt:

$$\Delta G = \Delta U + p \cdot \Delta V - T \cdot \Delta S \quad (2 - 1)$$

$\Delta U$  ist die Änderung der inneren Energie,  $p$  der Druck,  $\Delta V$  die Änderung des Volumens,  $T$  die Temperatur und  $\Delta S$  die Änderung der inneren Energie.

Die Reaktion läuft freiwillig und spontan ab, wenn  $\Delta G < 0$  erfüllt ist. Das heißt es muss zum einen die inneren Energie  $U$  minimiert werden und zum andern die Entropie  $S$

maximiert werden.  $\Delta V$  ist in der Regel klein und kann vernachlässigt werden. [Gellings 1981]

Taucht man ein Metall  $Me$  in einen Elektrolyten, der Ionen derselben Metallsorte  $Me^{n+}$  enthält, so stellt sich ein Gleichgewicht unter Minimierung von  $\Delta G$  ein. Nach Gleichung (2 - 2) löst sich entweder weiteres Metall im Elektrolyten, oder es scheiden sich Metallionen aus der Lösung am Metall ab. Da das Metall ein Elektronenleiter ist, wird es Elektrode genannt.



$n^+$  ist die Wertigkeit des Metalls.

Werden die Ladungsträger nicht abgeführt, baut sich eine Potentialdifferenz zwischen der Elektrode und der Elektrolytlösung auf. Im ersten Fall, der Metallauflösung, lädt sich die Elektrode gegenüber der Lösung negativ, im zweiten Fall positiv auf. Es baut sich ein elektrisches Feld auf, das der Reaktion von Metallauflösung bzw. Ionenanlagerung entgegenwirkt. Im elektrochemischen Gleichgewicht herrscht das Gleichgewichtspotential  $E$ .  $E$  einer Elektrode kann man nur als Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden in einer sogenannten elektrochemischen Zelle bestimmen. Hierzu werden zwei verschiedene Metalle in Elektrolytlösungen getaucht. Durch eine Membran oder Ionenbrücke wird ein Austausch der Ionen gewährleistet, jedoch die Durchmischung der Elektrolyten verhindert. An der einen Elektrode findet nach Gleichung (2 - 3) die Metallauflösung unter Oxidation des Metalls und Freisetzung von Elektronen statt. Diese Elektrode wird Anode genannt. An der anderen Elektrode werden nach Gleichung (2 - 4) die Metallionen aus der Lösung unter „Verbrauch“ von Elektronen reduziert und am Metall abgeschieden. Sie wird als Kathode bezeichnet. Die Gesamtreaktion ist eine Kombination aus Reduktion und Oxidation (Red-Ox-Reaktion) und wird für gleichwertige Metalle durch Gleichung (2 - 5) beschrieben.

---

Anode - Oxidation



---

Kathode - Reduktion



---

Gesamtreaktion



Verbindet man die Metalle miteinander, kann mit einer hochohmigen Spannungsmessung die Änderung von  $E$  ( $\Delta E$ ) messen.  $\Delta E$  einer elektrochemischen Zelle wird über die Nernst-Gleichung beschrieben:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left[ \frac{[Me_2^{n+}]}{[Me_1^{n+}]} \right] \quad (2 - 6)$$

$[Me^{n+}]$  ist die Konzentration der Ionen in Lösung,  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $F$  die Faraday-Konstante und  $E^0$  ist das Standardpotential einer Metallelektrode in einer 1-molaren Lösung zur Standardwasserstoffelektrode.  $\Delta E^0$  ist die Differenz der Standardpotentiale von  $Me_1$  und  $Me_2$ . Die Einzelschritte zur Herleitung der Nernst-Gleichung sind z. B. von Gellings et al. [Gellings 1981] beschrieben.

Die Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden wird auch als Korrosionspotential bezeichnet. Die Anode ist dabei die Elektrode mit dem niedrigeren Gleichgewichtspotential. Sie ist unedler, das heißt sie löst sich auf.

Verbindet man die beiden Elektroden mit einem elektronischen Leiter, findet ein Elektronenfluss von der Anode zur Kathode statt, der durch einen Ionenfluss im Elektrolyten kompensiert wird, und bestrebt ist, die Potentialdifferenz im Inneren der Zelle abzubauen.

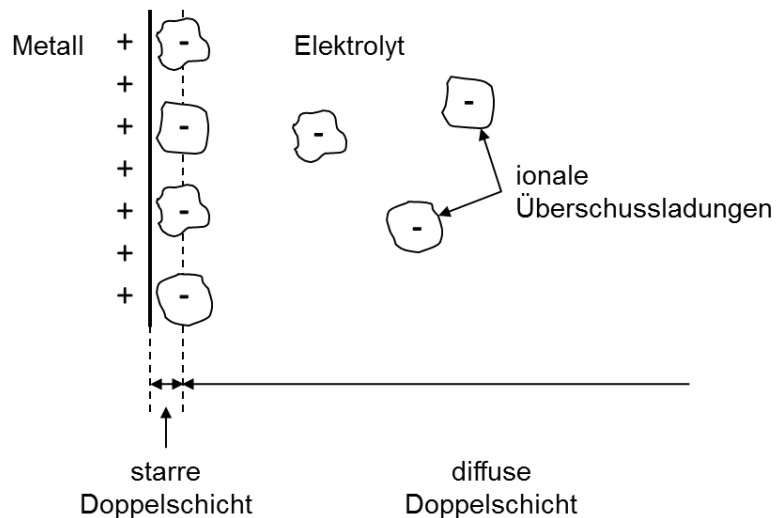
Zusammenfassend kann mit der Thermodynamik beschrieben werden, wann ein Metall korrosionsgefährdet ist. Allerdings lässt sie keine Rückschlüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu. So kann z. B. durch die Ausbildung fester Reaktionsprodukte eine Reaktion derartig gehemmt sein, dass sie zwar thermodynamisch möglich ist, aber praktisch nicht stattfindet. [Gellings 1981] Die Kinetik wird daher im nächsten Kapitel diskutiert.

## 2.2.2 Grundlagen der elektrochemischen Kinetik

### Ladungsdurchtritt - Doppelschicht

Wenn sich die Ladungsträger an der Metallelektrode anlagern (kathodische Reaktion), bzw. wenn die Ladungsträger die Elektrode verlassen (anodische Reaktion), sammeln sich, bedingt durch deren Ladung, auf der Elektrodenoberfläche Ladungsträger mit entgegengesetztem Vorzeichen an. Dies geschieht in einer sehr dünnen Schicht an der Oberfläche der Elektrode und wird als starre Doppelschicht bezeichnet. Im Elektrolyten nimmt die Ansammlung von Ladungsträgern langsam ab, was als diffuse Doppelschicht bezeichnet wird (siehe Abbildung 2 - 3). Bedingt durch diese Ladungsansammlungen kommt es vor der Metalloberfläche zur Ausbildung eines Potentials, das sich mit zunehmendem Abstand von der Metalloberfläche im Elektrolyten abbaut. Die starre Doppelschicht kann mit dem Aufladen eines Plattenkondensators verglichen werden,

die auch eine weitere Abscheidung bzw. einen Durchtritt der Ladungsträger hemmt. Im flüssigen Elektrolyten sind die Ladungsträger im Elektrolyten solvatisiert.



**Abbildung 2 - 3:** Starre und diffuse Doppelschicht am Beispiel der kathodischen Teilreaktion, nach [Hamann 1998]

### Einfachelektroden

Bei Einfachelektroden findet pro Elektrode eine Reaktion, das heißt an einer Elektrode die Oxidation und an der anderen die Reduktion statt. Im Gleichgewicht sind die Hin- und Rückreaktion von Gleichung (2 - 2), die als anodischer Strom  $I_a$  und als kathodischer Strom  $I_k$  bezeichnet werden, gleich groß und kompensieren sich.

$$I_a + I_k = 0 \quad (2 - 7)$$

$I_a$  wird positiv und  $I_k$  negativ gezählt. Im Nichtgleichgewicht fließt ein Strom  $I$  von oder zur Elektrode, da sich die beiden Teilströme nicht mehr kompensieren.

$$I = I_a + I_k \quad (2 - 8)$$

$I$  beschreibt den Stromfluss der positiven Ladungsträger. Betrachtet man die Beträge der Ströme, so ist der Stromfluss positiv wenn  $|I_a| > |I_k|$ , das heißt das Metall geht in Lösung. Für  $|I_a| < |I_k|$  ist der Stromfluss negativ und Metall scheidet sich an der Elektrode ab.

Bei einer elektrochemischen Zelle wird der Fluss der positiven Ladungsträger durch einen äußeren Elektronenstrom kompensiert. Nach dem Faraday-Gesetz lässt sich durch den Elektronenstrom  $I$  der chemische Umsatz in der Zelle beschreiben. Er ist proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit, das heißt der pro Zeit umgesetzten Masse:

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{M}{n \cdot F} \cdot I \quad (2 - 9)$$

$\Delta m$  ist die während der Zeit  $\Delta t$  abgeschiedene oder aufgelöste Masse des Metalls und  $M$  die Molmasse.

Allgemein ist es zweckmäßiger, sich auf die Stromdichte  $i$ , das heißt den Strom pro Elektrodenoberfläche  $A$  zu beziehen, weil diese zur eigentlich interessanten Größe, der Abzehrrate, proportional ist:

$$i = \frac{I}{A} \quad (2 - 10)$$

Ist eine Einfachelektrode nicht im Gleichgewicht, so weicht ihr Potential von dem Gleichgewichtspotential ab. Die Abweichung wird Überspannung  $\eta$  genannt. Bei Mehrfachelektroden (siehe Kapitel 2.2.3) wird sie als Polarisation oder Polarisationsüberspannung bezeichnet. Zur Charakterisierung des Korrosionsangriffs wird ein elektrochemisches System durch Anlagen von  $\eta$  aus dem Gleichgewicht gebracht.

Die Korrosionsgeschwindigkeit hängt davon ab, welche Prozesse im System die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Bei nacheinander ablaufenden Prozessen, wie es hier der Fall ist, ist der langsamste Reaktionsschritt der geschwindigkeitsbestimmende. Prinzipiell kommen hierfür der Stofftransport zu oder von der Elektrode oder der Austritt der Metallionen aus der Elektrode in Frage. Im ersten Fall ist die Reaktion diffusions-, im zweiten Fall durchtrittsbestimmt. [Gellings 1981]

### Diffusionsbestimmter Ladungstransport

Der Transport der Ionen zur oder von der Elektrode findet meist durch Diffusion aufgrund von Konzentrationsunterschieden statt.

Das 1. Ficksche Diffusionsgesetz beschreibt mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  als Proportionalitätsfaktor den Zusammenhang zwischen der Teilchenstromdichte  $J$  und einem Konzentrationsgradienten  $\partial c / \partial x$

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2 - 11)$$

Zur mathematischen Beschreibung wird angenommen, dass die Gesamtkonzentration  $c_0$  in der Lösung konstant ist und in der Diffusionsgrenzschicht mit der Dicke  $\delta$  vor der Elektrode linear auf den Wert  $c$  abnimmt. Nach Gleichung (2 - 9) und (2 - 11) ergibt sich dann für die Stromdichte:

$$i = -n \cdot F \cdot D \cdot \frac{c_0 - c}{\delta} \quad (2 - 12)$$

Hieraus erhält man eine maximal mögliche Grenzstromdichte  $i_{gr}$  [Gellings 1981]:

$$i_{gr} = -n \cdot F \cdot D \cdot \frac{c_0}{\delta} \quad (2 - 13)$$

### Durchtrittsbestimmte Elektrodenreaktion

Ist der Ladungsdurchtritt an der Doppelschicht, das heißt das Herauslösen der Ionen aus dem Metall bzw. das Ablagern an dem Metall, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der elektrochemischen Korrosionsreaktion, lässt sich die Reaktionsgeschwin-

digkeit über einen thermisch aktivierten Prozess mit dem Arrhenius-Gesetz beschreiben:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \quad (2 - 14)$$

$k$  ist die Reaktionsrate, die auch als Abzehrrate bezeichnet wird,  $k_0$  die maximal mögliche Geschwindigkeitskonstante und  $E_A$  die Aktivierungsenergie.

Nur Teilchen, die mindestens die Energie  $E_A$  besitzen, sind reaktionsfähig. Durchtrittsbestimmte Reaktionen hängen stark von der Temperatur ab. Je höher die Temperatur ist, umso größer ist  $k$ . Nehmen geladene Teilchen an der Reaktion teil, wie das hier der Fall ist, so wird  $E_A$  durch ein elektrisches Feld beeinflusst. Es lässt sich zeigen (siehe z. B. H.-H. Strehblow [Strehblow 2000]), dass die anodische und kathodische Teilstromdichten in diesem Fall folgende Form annehmen:

$$i_a = i_0 \cdot \exp\left[\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right] \quad (2 - 15)$$

$$i_k = -i_0 \cdot \exp\left[-\frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right] \quad (2 - 16)$$

$i_0$  ist die Austauschstromdichte für die Hin- und Rückreaktion, welche beim Gleichgewichtspotential ( $\eta = 0$ ) gilt. Die Gesamtstromdichte ist in diesem Fall null.  $\alpha$  ist der Durchtrittsfaktor und liegt zwischen null und eins, meist im Bereich von 0,5. Befindet sich die Reaktion nicht im Gleichgewicht ( $\eta \neq 0$ ) so ergibt sich die Gesamtstromdichte nach (2 - 8):

$$i = i_0 \cdot \left\{ \exp\left[\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right] - \exp\left[-\frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right] \right\} \quad (2 - 17)$$

Dieser Zusammenhang wird als Butler-Volmer-Gleichung bezeichnet. [Gellings 1981]

In Abbildung 2 - 4 sind die anodische und kathodische Teilstromdichte gegen die Überspannung aufgetragen. Die durchgezogene Linie repräsentiert die resultierende Gesamtstromdichte. Bei der elektrochemischen Messung wird ein System durch Anlegen einer Überspannung aus dem Gleichgewicht gebracht und die resultierende Stromdichte gemessen.

Für kleine Überspannung  $|\eta| < 0,01$  V kann die Gleichung (2 - 17) durch eine lineare Näherung<sup>4</sup> vereinfacht werden:

$$i = i_0 \cdot \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \quad (2 - 18)$$

Dies entspricht der Steigung der Stromdichte-Spannungskurve am Ursprung in Abbildung 2 - 4. Berücksichtigt man die Elektrodenfläche  $A$ , so hat der reziproke Term

<sup>4</sup> Es wird eine Reihenentwicklung von  $i(\eta)$  nach Mac-Laurin, das heißt eine Taylorreihe um null durchgeführt. Dabei wird nur der lineare Term berücksichtigt.

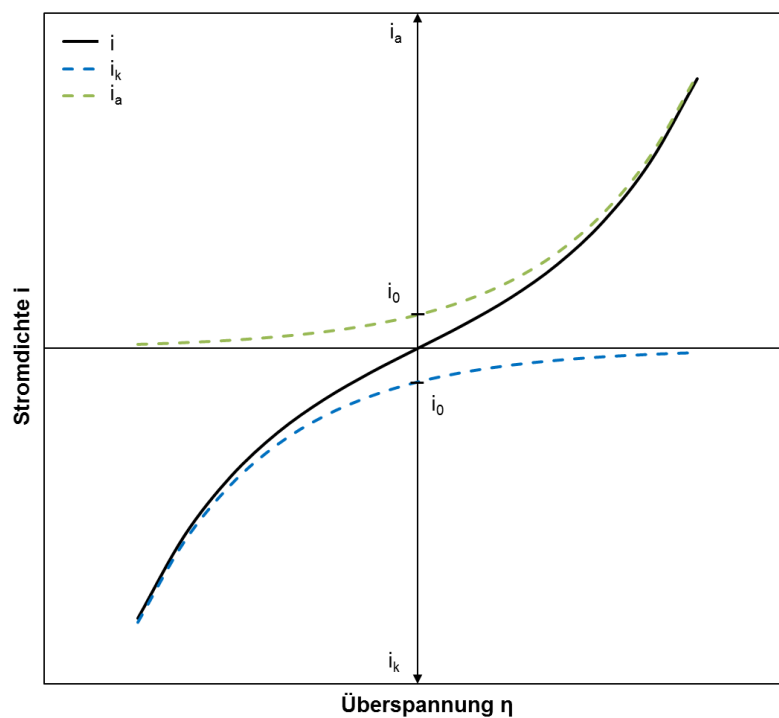
$$\frac{R \cdot T}{n \cdot F \cdot i_0 \cdot A} = \frac{\eta}{i \cdot A} = R_P \quad (2 - 19)$$

die Dimension eines Widerstands. Er wird Polarisationswiderstand  $R_p$  genannt.

Für kleine Überspannungen und unter der Annahme, dass der Widerstand des Elektrolyten  $R_E$  im Vergleich zum Ladungstransferwiderstand  $R_{CT}$ <sup>5</sup> klein ist bzw. einen zeitlich konstanten Beitrag liefert, gilt:

$$R_P = R_{CT} \quad (2-20)$$

$R_{CT}$  beschreibt den Widerstand des Austritts der Fe-Ionen aus der Elektrode und ist die eigentliche für die Charakterisierung des Korrosionsangriffs relevante Größe. [Gellings 1981]



**Abbildung 2 - 4:** Stromdichte-Spannungskurve einer Einfelektrode bei durchtrittsbestimmter Elektrodenreaktion

<sup>5</sup> CT steht für engl. Charge Transfer.

### 2.2.3 Charakterisierung des Korrosionsangriffs mittels Korrosionsleitwert-Messung

Der K LW, auch Polarisationsleitwert  $L_P$  genannt, ergibt sich nach Gleichung (2 - 18) zu:

$$L_P = \frac{i \cdot A}{\eta} = i_0 \cdot A \cdot \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \quad (2 - 21)$$

$L_P$  ist proportional zu  $i_0$ , der Stromdichte im Gleichgewicht. Nach dem Faraday-Gesetz (Gleichung (2 - 9)) ist der Strom bzw. die Stromdichte proportional zum Materialabtrag pro Zeit, das heißt zur Korrosionsgeschwindigkeit. [Gellings 1981]

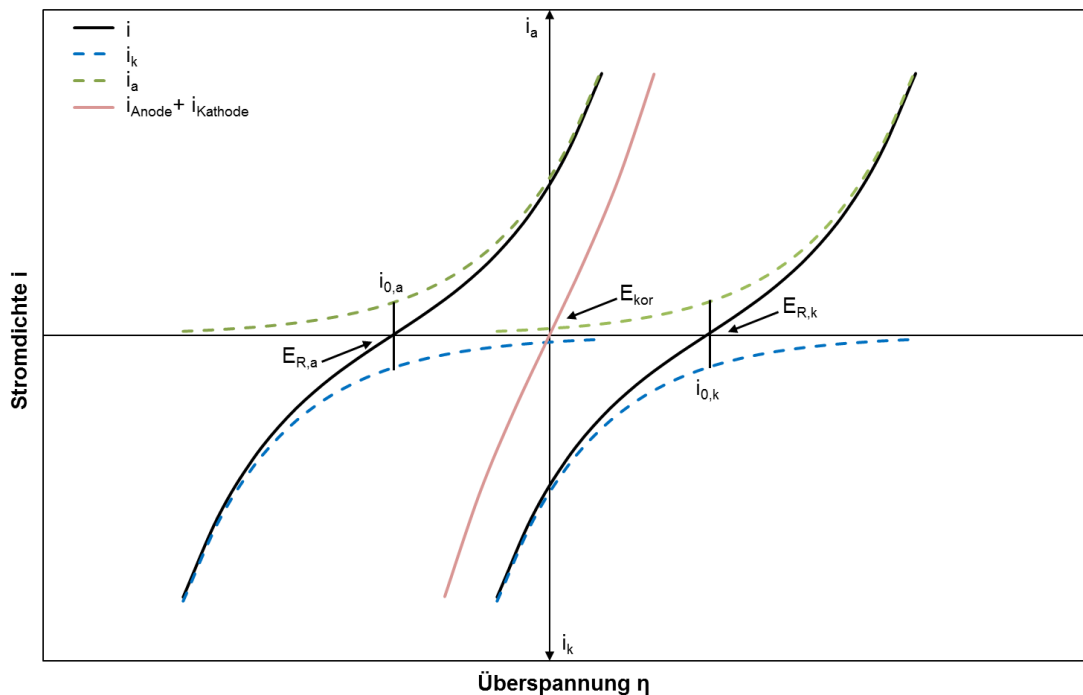
Die Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit, im Folgenden mit Abzehrrate bezeichnet, erfolgt in dieser Arbeit standardmäßig über den K LW. Hierfür wird ein Sensor mit einer Anordnung von drei Elektroden gewählt, wobei die Arbeits- und Gegenelektrode aus dem Gleichen und die Referenzelektrode aus einem bei den gegebenen Bedingungen inerten Material bestehen. Der Aufbau des Sensors ist in Kapitel 3.1.1 beschrieben.

Ein korrodierendes Metall ist eine Mischelektrode bei der die anodische und kathodische Teilreaktion gleichzeitig ablaufen. Das vollständige Polarisationsdiagramm ergibt sich dabei, wie in Abbildung 2 - 5 gezeigt, aus der Kombination von zwei Einzeldiagrammen. Jede Reaktion hat ein Gleichgewichtspotential  $E_{R,a}$  bzw.  $E_{R,k}$  mit einer Austauschstromdichte  $i_{0,a}$  bzw.  $i_{0,k}$ . Für die Gesamtreaktion gilt im Gleichgewicht das freie Korrosionspotential  $E_{kor}$ . Für kleine Überspannungen ist die Summenstromdichte linear und es kann, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, der K LW, der proportional zur Korrosionsgeschwindigkeit ist, bestimmt werden. [Gellings 1981, Hamann 1998]

#### Elektrolyt

Zwischen den Elektroden werden die Ladungsträger durch den Elektrolyten transportiert. Hierfür muss eine ausreichende Leitfähigkeit des Elektrolyten für die Ladungsträger vorhanden sein. Bei flüssigen Elektrolyten ist dies meist gewährleistet. In Festkörperelektrolyten, wie sie auf der Korrosionssonde bei der Hochtemperaturkorrosion vorliegen, kann  $R_E$  jedoch durchaus einen Einfluss haben. Von Schettler et al. [Schettler 2006] wurde allerdings für eine Korrosionssonde mit einer anderen Geometrie gezeigt, dass  $R_E$  vernachlässigbar ist.





**Abbildung 2 - 5:** Stromdichte-Spannungskurve einer Mischelektrode bei durchtrittsbestimmter Elektrodenreaktion

### 2.2.4 Charakterisierung des Korrosionsangriffs mittels Impedanzspektroskopie

Mit Hilfe der EIS ist es möglich, die Prozesse bei der elektrochemischen Korrosion zu separieren und  $R_{CT}$  und  $R_E$  einzeln zu bestimmen. Bei der EIS wird eine Wechselspannung an ein Bauteil angelegt und der resultierende Wechselstrom hinsichtlich Stromstärke und Phasenverschiebung in Abhängigkeit von der Frequenz der Wechselspannung detektiert.

#### Impedanz

Als Impedanz wird der komplexe Wechselstromwiderstand  $\underline{Z}$  eines Systems bezeichnet, der sich analog zum Gleichstrom nach dem ohmschen Gesetz als Quotient aus komplexer Wechselspannung  $\underline{U}$  und komplexem Wechselstrom  $\underline{I}$  beschreiben lässt.

$$\underline{Z} = \frac{\underline{U}}{\underline{I}} \quad (2 - 22)$$

Für eine sinusförmige Spannung  $U$ , mit dem Scheitelwert  $U_0$ , der Kreisfrequenz  $\omega$  und dem Phasenwinkel  $\varphi_U$

$$U = U_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi_U) \quad (2 - 23)$$

gilt in komplexer Schreibweise:

$$\underline{U} = U_0 \cdot e^{i \cdot (\omega t + \varphi_U)} \quad (2 - 24)$$

Analog lässt sich das resultierende  $\underline{I}$  in schreiben:

$$\underline{I} = I_0 \cdot e^{i \cdot (\omega t + \varphi_I)} \quad (2 - 25)$$

mit dem Scheitelwert  $I_0$  und dem Phasenwinkel des Stromes  $\varphi_I$ . [Stöcker 2000]

Für  $\underline{Z}$  ergibt sich daraus:

$$\underline{Z} = \frac{U_0}{I_0} \cdot e^{i(\varphi_U - \varphi_I)} = \frac{U_0}{I_0} \cdot (\cos\varphi + i \cdot \sin\varphi) \quad (2 - 26)$$

Die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom wird mit  $\varphi$  bezeichnet und kann als Winkelfunktion des Imaginärteils  $\text{Im}\{\underline{Z}\}$  und Realteils  $\text{Re}\{\underline{Z}\}$  der Impedanz ausgedrückt werden:

$$\tan\varphi = \frac{\text{Im}\{\underline{Z}\}}{\text{Re}\{\underline{Z}\}} \quad (2 - 27)$$

$\text{Re}\{\underline{Z}\}$  beschreibt den phasengleichen Anteil des Stromes zur Spannung, der Imaginärteil  $\text{Im}\{\underline{Z}\}$  den um  $\pi/2$  phasenverschobenen Anteil. Ist die Impedanz für alle Frequenzen gleich, handelt es sich um ohmsches Verhalten. Enthält das Bauteil z. B. einen Kondensator, beobachtet man nicht-ohmsches Verhalten. Dabei gilt für die Impedanz eines Kondensators  $\underline{Z}_C$ :

$$\underline{Z}_C = -i \cdot \frac{1}{\omega \cdot C} \quad (2 - 28)$$

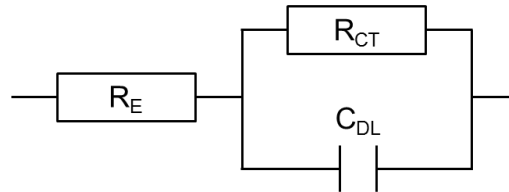
$C$  ist die Kapazität des Kondensators.

Für sehr hohe Frequenzen ist die Impedanz eines Kondensators annähernd null. Durch die hochfrequente Wechselspannung wird der Kondensator mit abwechselnder Polarität geladen. Dies stellt für den Stromfluss kein Hindernis dar. Bei niedrigen Frequenzen kann während der langen Perioden nur die Menge an Ladung transportiert werden, um die sich die Kapazität durch den Wechselstrom auflädt. Die Impedanz steigt immer weiter an und wird bei Gleichstrom theoretisch unendlich groß.

### Äquivalenzschaltbild

Zur Beschreibung der Impedanzmessungen bzw. der Werte der relevanten Größen für eine durchtrittsbestimmte Elektrodenreaktion werden die einzelnen Prozesse durch elektrische Bauteile in einem Äquivalenzschaltbild beschrieben. Vereinfacht wird der Übertritt der Ionen vom Metall in den Elektrolyten durch den ohmschen Ladungstransferwiderstand  $R_{CT}$  beschrieben. Die sich aufbauende Doppelschicht an der Grenzfläche Metall-Elektrolyt wird durch die Kapazität  $C_{DL}$  und der Elektrolytwiderstand  $R_E$  durch einen ohmschen Widerstand beschrieben (siehe Abbildung 2 - 6). Nach D. Schettler [Schettler 2006] hat  $C_{DL}$  in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit des Metalls Werte im Bereich von 50 bis 100  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , wobei in Einzelfällen auch höhere Werte

auftreten können.  $R_{CT}$  hängt vom Korrosionsprozess, dem Elektrodenmaterial und der Schutzwirkung der sich aufbauenden Oxidschicht ab. Als Orientierungswerte werden von D. Schettler Werte in einer Größenordnung von  $20 \Omega$  für unlegierten Stahl in einer starken Säure und von  $1 M\Omega$  für ein passives Metall angegeben.  $R_E$  weist in wässrigen Elektrolyten sehr geringe Werte auf, kann allerdings bei gasförmigen Medien mit Festkörperelektrolyten, wie es bei der Hochtemperaturkorrosion der Fall ist, Werte in der Größenordnung von  $R_{CT}$  annehmen.



**Abbildung 2 - 6:** Äquivalenzschaltbild eines elektrochemischen Systems

### Grafische Auswertung

Die gemessenen Impedanzspektren werden in Form von Nyquist- oder Bode-Diagrammen dargestellt.

Nyquist-Diagramm:

Die Gesamtimpedanz der Äquivalenzschaltung aus Abbildung 2 - 6 ergibt sich zu:

$$\underline{Z} = R_E + \frac{R_{CT}}{1 + i \cdot \omega \cdot R_{CT} \cdot C_{DL}} \quad (2 - 29)$$

Mit

$$\underline{Z} = \text{Re} \{ \underline{Z} \} + i \cdot \text{Im} \{ \underline{Z} \}$$

ergeben sich

$$\text{Re} \{ \underline{Z} \} = R_E + \frac{R_{CT}}{1 + (\omega \cdot R_{CT} \cdot C_{DL})^2} \quad (2 - 30)$$

und

$$\text{Im} \{ \underline{Z} \} = - \frac{\omega \cdot R_{CT}^2 \cdot C_{DL}}{1 + (\omega \cdot R_{CT} \cdot C_{DL})^2} \quad (2 - 31)$$

Hieraus lässt sich die Kreisgleichung in der komplexen Ebene<sup>6</sup>

$$\left( \text{Re} \{ \underline{Z} \} - \frac{R_{CT} + 2 \cdot R_E}{2} \right)^2 + (\text{Im} \{ \underline{Z} \})^2 = \left( \frac{R_{CT}}{2} \right)^2 \quad (2 - 32)$$

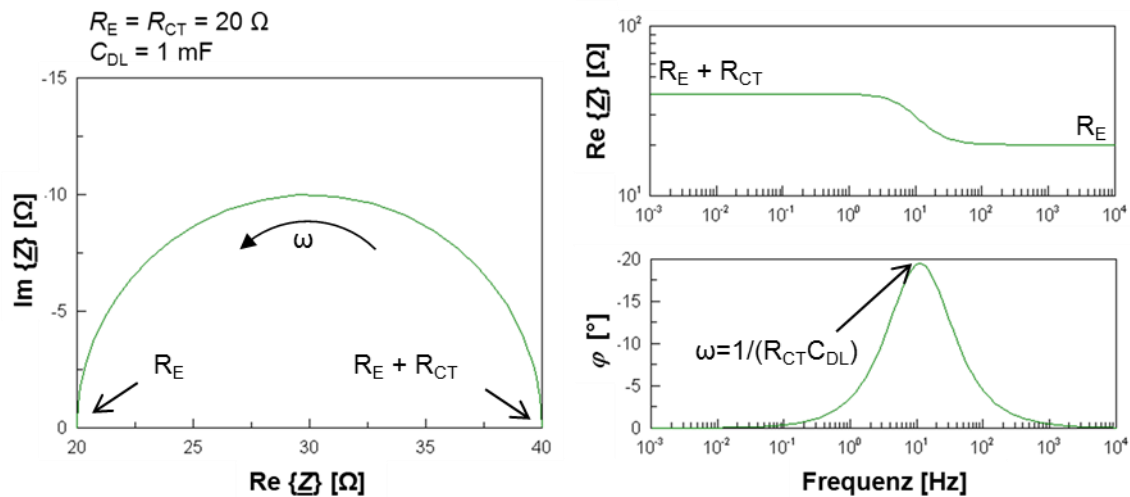
mit dem Radius  $R_{CT}/2$  um  $\omega$  als Variable schreiben. Zur graphischen Darstellung wird  $\text{Im} \{ \underline{Z} \}$  gegen  $\text{Re} \{ \underline{Z} \}$  aufgetragen (siehe Abbildung 2 - 7, links). Die Messfrequenz nimmt dabei auf dem eingezeichneten Halbkreis von rechts nach links zu. Bei hohen

<sup>6</sup> Die allgemeine Kreisgleichung in einem  $x, y$  - Koordinatensystem um den Mittelpunkt  $(x_M, y_M)$  hat die Form:  $(x - x_M)^2 + (y - y_M)^2 = r^2$ .

Messfrequenzen wird die Impedanz der Doppelschicht  $C_{DL}$  kurzgeschlossen und man kann den Wert für  $R_E$  abschätzen. Bei kleinen Frequenzen erhält man  $R_E + R_{CT}$ , so dass hieraus der Wert für  $R_{CT}$  bestimmt werden kann. Dabei nimmt man an, dass  $R_{CT}$  in hinreichend kleiner Umgebung um das freie Korrosionspotential linear ist und rein ohmsches Verhalten zeigt. [Hamann 1998]

Bode-Diagramm:

In doppelt logarithmischer Darstellung wird  $\text{Re}\{Z\}$  bzw.  $-\text{Im}\{Z\}$  gegen die Frequenz aufgetragen (siehe Abbildung 2 - 7, rechts). Die Widerstände  $R_E$  und  $R_{CT}$  können analog zum Nyquist-Diagramm aus der Auftragung von  $\text{Re}\{Z\}$  gegen die Frequenz für hohe und niedrige Frequenzen bestimmt werden. Aus der Frequenz der Position des Maximums von  $-\text{Im}\{Z\}$  gegen die Frequenz kann die Kapazität  $C_{DL}$  abgeschätzt werden. Alternativ kann statt  $\text{Im}\{Z\}$  auch die  $\varphi$  aufgetragen werden.



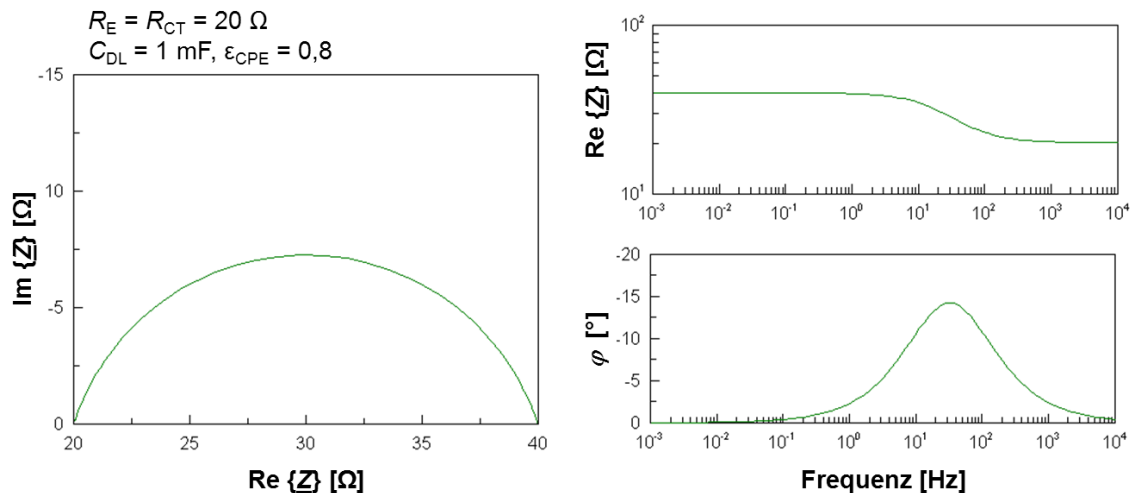
**Abbildung 2 - 7:** Nyquist-Diagramm (links) und Bode-Diagramm (rechts) mit  $R_E$ ,  $R_{CT}$  und  $C_{DL}$ , erstellt mit Z-View [Z-View 2010]

### Constant Phase Element

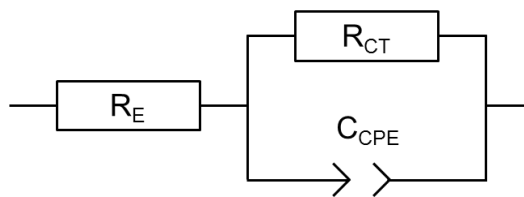
Real gemessene Impedanzspektren zeigen oft nicht das ideale theoretisch vorhergesagte Verhalten. Man findet z. B. eine Abweichung des idealen Halbkreises im Nyquist-Diagramm (siehe Abbildung 2 - 8, links). Im Bode-Diagramm beobachtet man eine Verschiebung sowohl der Stufe also auch des Frequenzmaximums (s. Abbildung 2 - 8, rechts). Dies kann bedingt sein durch ein nicht ideales Verhalten der Doppelschicht als echte Kapazität aufgrund von Inhomogenitäten an der Oberfläche. Zur mathematischen Beschreibung wird der Kondensator im Äquivalenzschaltbild durch ein sogenanntes Constant Phase Element (CPE) ersetzt (siehe Abbildung 2 - 9). Die Impedanz  $Z_{CPE}$  ergibt sich zu:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(i\omega)^{\epsilon_{CPE}} \cdot C_{DL}} \quad (2 - 33)$$

Der Exponent  $\epsilon_{\text{CPE}}$  kann theoretisch Werte zwischen null und eins annehmen. Er ist abhängig von der Homogenität der Doppelschicht. Ist diese ideal, nimmt er entsprechend der Kapazität eines idealen Kondensators den Wert eins an. Je inhomogener die Doppelschicht wird, umso kleiner wird  $\epsilon_{\text{CPE}}$ . Bei realen Messungen kann der Wert, verursacht durch Rauschen, auch Werte knapp über eins annehmen. [Schettler 2006]



**Abbildung 2 - 8:** Nyquist-Diagramm (links) und Bode-Diagramm (rechts) mit  $R_E$ ,  $R_{CT}$  und CPE, erstellt mit Z-View [Z-View 2010]



**Abbildung 2 - 9:** Äquivalenzschaltbild eines elektrochemischen Systems mit CPE

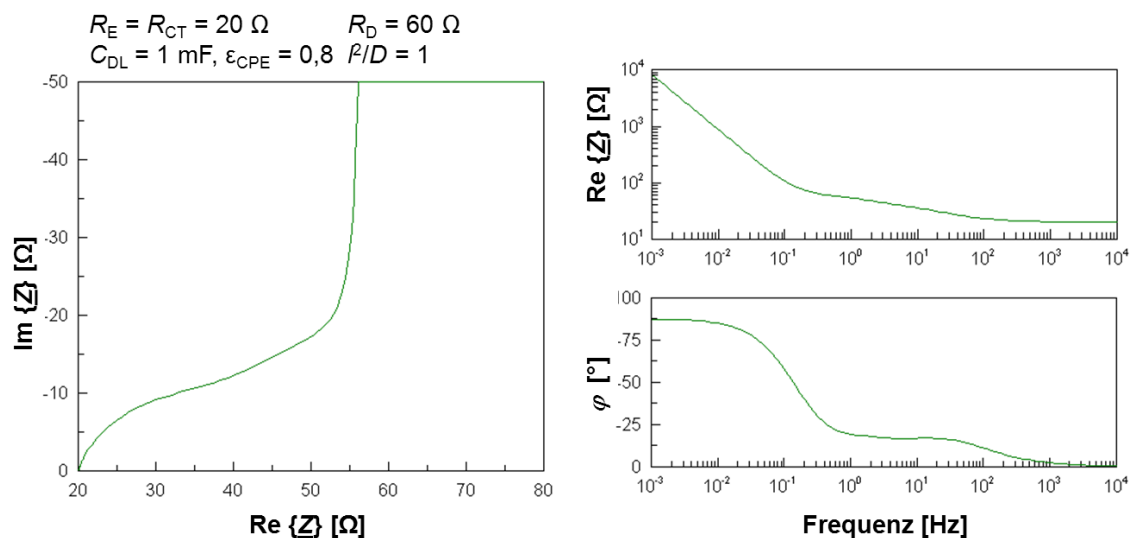
### Warburgimpedanz

Weiteren Einfluss auf das Impedanzspektrum hat die Ausbildung von Gradienten der Ionenkonzentration im Elektrolyten bei sehr kleinen Frequenzen der Wechselspannung. Diese treten auf, wenn die Reaktion nicht mehr vollständig durchtrittsbestimmt ist, sondern Diffusions-Anteile hinzukommen (vgl. Kapitel 2.2.2 Unterkapitel „Diffusionsbestimmter Ladungstransport“). Im Nyquist-Diagramm äußert sich dieser Effekt bei kleinen Frequenzen als Gerade (siehe Abbildung 2 - 10, links). Im Bode-Diagramm bildet sich statt der Stufe bei kleinen Frequenzen ebenfalls eine Gerade aus (siehe Abbildung 2 - 10, rechts). Zur mathematischen Modellierung wird die sog. Warburgimpedanz  $Z_W$  eingeführt, die mit  $R_{CT}$  in Reihe geschaltet wird (siehe Abbildung 2 - 11) [Hamann 1998]:

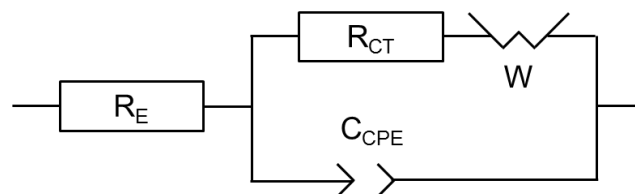
$$Z_W = \frac{R_D \cdot \tanh\left(\sqrt{i \cdot \omega \cdot l^2 / D}\right)}{\sqrt{i \cdot \omega \cdot l^2 / D}} \quad (2 - 34)$$

$R_D$  ist der Diffusionswiderstand,  $l$  die Diffusionslänge und  $D$  der Diffusionskoeffizient der Ladungsträger. [Z-View 2010]

Bei großen Frequenzen hat  $Z_W$  ähnlich wie  $C_{DL}$  keinen Einfluss. Die Reaktionskinetik wird durch den Durchtritt der Ladungsträger bestimmt. Im Nyquist-Diagramm ist ein Teil des Halbkreises zu sehen, den man bei reiner Durchtritts-Kontrolle erhält.



**Abbildung 2 - 10:** Nyquist-Diagramm (links) und Bode-Diagramm (rechts) mit  $R_E$ ,  $R_{CT}$ , CPE und  $Z_W$ , erstellt mit Z-View [Z-View 2010]



**Abbildung 2 - 11:** Äquivalenzschaltbild eines elektrochemischen Systems mit CPE und Warburg-impedanz

## 2.2.5 Einfluss von Deckschichten auf den Korrosionsangriff

Bei der Hochtemperaturkorrosion reagiert der Werkstoff mit der gasförmigen Umgebung und es bilden sich Deckschichten aus, die als Festkörperelektrolyt fungieren. Diese sind in der Regel fest anhaftend und beeinflussen die weitere Reaktionskinetik zwischen Gasphase und Metall, da die an der Reaktion beteiligten Substanzen durch diese Schichten diffundieren müssen. In Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung können die Deckschichten den Korrosionsfortschritt hemmen oder ganz unterbinden. In

diesem Fall spricht man von Passivierung. [Tostmann 2001] Allgemein lassen sich drei Zeitgesetze unterscheiden:

### Lineares Zeitgesetz

Beim linearen Zeitgesetz besteht über die Zunderkonstante  $k_l$  als Proportionalitätskonstante ein linearer Zusammenhang zwischen der Zeit  $t$  und der Änderung der Dicke der Deckschicht  $\Delta x$ :

$$\Delta x = k_l \cdot t \quad (2 - 35)$$

$\Delta x$  ist proportional zur Massenzunahme der Deckschicht bzw. nach Entfernen dieser zur Massenabnahme des Werkstoffes.  $k_l$  wird dabei vor allem von dem Diffusionskoeffizienten der Komponente bestimmt, die am schnellsten durch die Deckschicht diffundiert. Bei einem linearen Zeitgesetz ist eine Reaktion an der Phasengrenze Metall/Deckschicht bzw. Deckschicht/Gasphase oder der Antransport des Oxidationsmittels zur Oberfläche der Deckschicht geschwindigkeitsbestimmend. Der Transport der Ladungsträger in der Schicht erfolgt im Vergleich dazu schnell. [Tostmann 2001, Spiegel 2003]

### Parabolisches Zeitgesetz

Bei kompakt aufwachsenden und fest haftenden Deckschichten wird häufig ein parabolisches Zeitgesetz der Form

$$\Delta x^2 = 2 \cdot k_p \cdot t \quad (2 - 36)$$

beobachtet.  $k_p$  ist die parabolische Zunderkonstante. Beim parabolischen Zeitgesetz ist die Diffusion der reaktiven Verbindungen durch die Deckschichten der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Voraussetzung hierfür ist, dass durch eine ausreichende Fehlstellenkonzentration ein Materialtransport durch die Schicht möglich ist. Die treibende Kraft für die Diffusion sind dabei Gradienten des elektrochemischen Potentials in der Schicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt im Laufe der Zeit ab, da der Weg für die Diffusion immer länger wird. [Tostmann 2001, Spiegel 2003]

### Paralineares Zeitgesetz

Das paralineare Zeitgesetz ist eine Kombination aus dem parabolischen und linearen Zeitgesetz und wird beobachtet, wenn neben dem Wachstum von festen Zunderschichten auch gasförmige Korrosionsprodukte entstehen. Die Kinetik wird in diesem Fall durch die Tedmon-Gleichung beschrieben [Spiegel 2003]:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = \frac{k_p}{\Delta x} - k_l \quad (2 - 37)$$

Nach Horn et al. [Horn 2009] kann das Wachstum der Eisenchlorid( $\text{FeCl}_2$ )-Schicht bei der chlorkatalysierten aktiven Oxidation (vgl. Kapitel 2.3.1) von Überhitzern in MVA durch die Tedmon-Gleichung näherungsweise beschreiben werden.  $k_p$  beschreibt da-

bei den Transport von Cl durch die  $\text{FeCl}_2$ -Schicht zur Korrosionsfront, der mit wachsender Schichtdicke abnimmt und  $k_1$  den Abtransport von gasförmigen  $\text{FeCl}_3$  ans Rauchgas.

Nach M. Spiegel [Spiegel 2003] ist die vollständige Beschreibung der Kinetik bei der chlorkatalysierten aktiven Oxidation eine komplexe Überlagerung der einzelnen Teilschritte der verschiedenen Gesetze und lässt sich durch keines der Gesetze komplett beschreiben.



## 2.3 Korrosion in Müllverbrennungsanlagen

Im Unterkapitel „Korrosionsmechanismen“ wird zunächst erläutert, welche Modelle zur Korrosion in MVA derzeit diskutiert werden. In „Partikel und Sulfatierung“ wird beschrieben, wie das reaktive Cl auf den Wärmetauschern deponiert und in den Belägen und Korrosionsprodukten freigesetzt werden kann. Die Vorgänge im Belag werden in „Korrosionsprodukte und Beläge“ diskutiert.

### 2.3.1 Korrosionsmechanismen

Der dominierende Schädigungsmechanismus in MVA ist ein flächiger Korrosionsangriff, der durch einen elektrochemischen Angriff des Rauchgases und der darin mitgeführten Partikel, die sich in den Belägen auf den Rohrwänden ablagern, verursacht wird. Dieser führt zu einer verstärkten Abzehrung der Rohrwände und einem vorzeitigen Versagen der metallischen Komponenten. Eine weitere Form des Korrosionsangriffs ist der Lochfraß, der z. B. durch Unterwanderung oder lokales Aufbrechen von Schutzschichten verursacht wird.

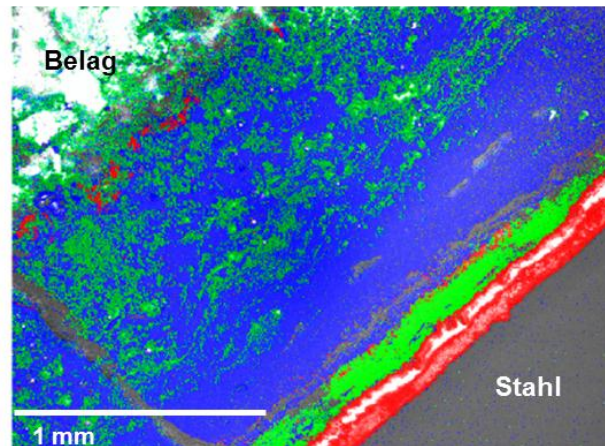
#### Chlorkatalysierte aktive Oxidation

Nach einhelliger Meinung (siehe z. B. [Kawahara 2002, Schroer 2002, Spiegel 2003, Zahs 1999]) ist die chlorkatalysierte aktive Oxidation einer der Hauptmechanismen der Hochtemperaturkorrosion in MVA.

Korrosionsprodukte und Beläge von Wärmetauschern aus einer MVA zeigen z. B. nach B. Waldmann [Waldmann 2007 a] eine typische Schichtstruktur (siehe Abbildung 2 - 12): Direkt an den Stahl schließt sich eine Schicht an, die fast ausschließlich aus  $\text{FeCl}_2$  besteht. Die darauffolgende Schicht besteht überwiegend aus Eisensulfid ( $\text{FeS}_2$ ), gefolgt von einer zweigeteilten Eisenoxidschicht überwiegend aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und, weiter außen,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Die äußere Oxidschicht ist mit Alkali- und Erdalkalichloriden sowie Sulfaten durchsetzt, deren Konzentration nach außen zunimmt. Die Ausbildung der  $\text{FeS}_2$ -Schicht wird nicht immer beobachtet.

Typischerweise ist die vom Rauchgas angeströmte Seite von Überhitzerrohren in MVA stärker vom Korrosionsangriff betroffen als die Abströmseite und die Seiten.

In dieser Arbeit sind mit Korrosionsprodukten die Grenzschichten an der Korrosionsfront bezeichnet, die durch die Reaktionen mit dem Stahl gebildet werden. Mit Belägen sind die Ablagerungen aus dem Rauchgas außen gemeint.



**Abbildung 2 - 12:** Elementverteilung-Überlagerung<sup>7</sup>: Korrosionsprodukte und Beläge auf einem Sensorring aus dem GKS nach 3 Monaten Verweilzeit im 3. Zug bei 530° C Rauchgastemperatur und 430° C Rohrwandtemperatur, (Cl, S, Sauerstoff (O))<sup>8</sup>, aus [Waldmann 2007 a]

Als Ursache für die Schichtbildung und somit den Korrosionsmechanismus wird der Angriff von Cl angesehen, das durch die Ablagerung von Alkali- und Erdalkalichloriden aus dem Rauchgas auf den Rohren deponiert wird und durch die Reaktion mit schwefelhaltigen Gasen freigesetzt wird. In wasserhaltigen Atmosphären wird eher HCl gebildet. Allerdings besteht in sauerstoffhaltiger Umgebung über die sogenannte Deacon-Reaktion ein Gleichgewicht zwischen HCl und Chlor (Cl<sub>2</sub>):



Zu beachten ist, dass dabei ein entsprechender O<sub>2</sub>-Partialdruck notwendig ist, der im Rauchgas sicher vorhanden ist. In den Korrosionsprodukten und Belägen nimmt der O<sub>2</sub>-Partialdruck jedoch ab, weshalb hier das Gleichgewicht der Gleichung (2 - 38) vermutlich eher auf der rechten Seite liegt (siehe dazu auch Kapitel 2.3.3).

Das freigesetzte Cl diffundiert durch die Korrosionsprodukte und Beläge zur Stahloberfläche an die Phasengrenze Metall/Oxid und löst unter Bildung von FeCl<sub>2</sub> Fe-Ionen aus dem Stahl:



Das Metallchlorid ist erst bei einem vergleichsweise geringen O<sub>2</sub>-Partialdruck stabil (vgl. Kapitel 2.3.3). Der O<sub>2</sub>-Partialdruck am Stahl ist vermutlich durch die Deckschichten der Korrosionsprodukte und Beläge im Vergleich zum Rauchgas reduziert. Bei den vorliegenden hohen Temperaturen (ca. 500 °C) besitzen die Metallchloride einen signifikanten Dampfdruck, das heißt es bilden sich gasförmige Metallchloride. Nach Waldmann [Waldmann 2007 a] bildet sich dabei FeCl<sub>3</sub>, das im Vergleich zu FeCl<sub>2</sub> flüchtiger ist.

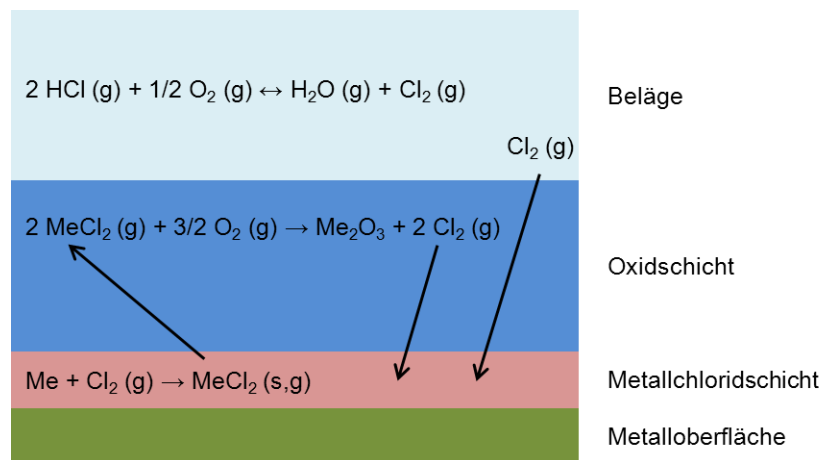
<sup>7</sup> Die Analyse der Korrosionsprodukte und Beläge ist in Kapitel 3.1.4 beschrieben.

<sup>8</sup> Es sind nur die drei relevanten Anionen dargestellt.

Das Eisenchlorid diffundiert durch den Belag zurück in Richtung Rauchgas. Bei der Auswärtsdiffusion wird Eisenchlorid bei höherem  $O_2$ -Partialdruck zu Eisenoxid umgewandelt.

Ein Teil des Chlorids bzw. Cl wird an das Rauchgas abgegeben. Das bei der Oxidation freigesetzte Cl kann erneut zur Korrosionsfront diffundieren. Aufgrund dieser katalytischen Wirkung des Cl wird der Korrosionsmechanismus als chlorkatalysierte aktive Oxidation bezeichnet. [Spiegel 2003, Rademakers 2002]

Die hier beschriebenen Prozesse bei der chlorkatalysierten aktiven Oxidation sind in Abbildung 2 - 13 skizziert.



**Abbildung 2 - 13:** Skizze der Prozesse bei der chlorkatalysierten aktiven Oxidation

Damit der Korrosionsangriff nicht zum Erliegen kommt, ist ein kontinuierlicher Nachschub von Cl aus dem Rauchgas notwendig. Dieser kann prinzipiell entweder durch gasförmiges Cl in Form von  $\text{Cl}_2$  oder HCl aus dem Rauchgas oder durch die Sulfatierung Cl-haltiger Partikel erfolgen. Im Falle der Cl-haltigen Partikel ist es notwendig, dass die Chloride erst im Belag und nicht in der Flugphase sulfatieren. Die Sulfatierungskinetik und die Zusammensetzung der Partikel werden in Kapitel 2.3.2 diskutiert.

In Kohle-befeuerten Kesseln werden in ähnlichen Temperaturbereichen wie in MVA sehr viel geringere Abzehraten beobachtet. Dies wird auf den insgesamt geringeren Cl-Gehalt im Brennstoff und ein gleichzeitig höheres S/Cl-Verhältnis zurückgeführt. Das S/Cl-Verhältnis liegt bei fossilen Brennstoffen im Bereich von 5, bei Müll bei 0,2. Hieraus resultiert eine bessere Sulfatierung der Cl-haltigen Partikel bereits im Rauchgas in den Kohle-Kesseln und somit eine Inertisierung dieser vor dem Auftreffen auf den Überhitzern. Zudem ist der Gehalt an verdampfenden Na-, K- und Schwermetallsalzen im Müll vergleichsweise höher als in fossilen Brennstoffen. [Deuerling 2009]

### Initialkorrosion

Kommt es zum direkten Kontakt von Rauchgas und Metalloberflächen können die Cl-haltigen, korrosiven Bestandteile des Rauchgases diese unter Bildung von  $\text{FeCl}_2$  direkt angreifen. Unter oxidierenden Bedingungen wird das  $\text{FeCl}_2$  ganz oder teilweise zu Eisenoxid umgewandelt.

Die Initialkorrosion ist ein zeitlich begrenzter Mechanismus, in dem ein erhöhter Korrosionsangriff stattfindet. Sie spielt beim Anfahren nach Revisionen eine Rolle. Bei den Online-Reinigungstechniken ist sie nur relevant, wenn neben den Belägen auch die darunter liegenden Oxidschichten entfernt werden. In Kapitel 4.2.2 wird die Initialkorrosion mithilfe von Sondenmessungen quantifiziert.

### Korrosion durch Salzschnmelzen

Der korrosive Angriff auf den metallischen Werkstoffen kann auch durch Salzschnmelzen, zum Teil „Hot Corrosion“ genannt, erfolgen. Die auf den Überhitzern abgelagerten Chloride und Sulfate können mit Schwermetallverbindungen eutektische Schnmelzen mit Schnmelzpunkten im relevanten Temperaturbereich um 430 °C und niedriger bilden. Auf der Rauchgasseite sind dies vor allem Ablagerungen von Alkali- und Erdalkalisulfaten, welche die schützenden Oxidschichten angreifen. Rohrwandseitig bestehen die Phasen aus Na- und Kalium(K)- und Blei(Pb)-Chlorid. Diese greifen direkt am Metall an. In Tabelle 2 - 4 sind die Schnmelzpunkte einiger Chlorid- und Sulfatphasen zusammengefasst. Man erkennt eine Absenkung der Schnmelzpunkte der Chloride bei Zugabe von Schwermetallen. Die Schnmelzpunkte unter Sulfatbeteiligung sind die niedrigsten des jeweiligen Systems. Zu beachten ist hierbei, dass für diesen Korrosionsmechanismus ein sehr hoher Gehalt an Schwermetallen notwendig wäre, der eher unrealistisch ist, da die Schwermetalle dort nicht in diesem Maße bei den Elementanalysen gefunden werden (siehe z. B. Abbildung 2 - 12). Die eutektische Schnmelzpunkterniedrigung bei einer Mischung der verschiedenen Alkali- und Erdalkalichloride liegt nicht im hier relevanten Temperaturbereich. Sie wird an anderer Stelle diskutiert (vgl. Kapitel 2.3.2).

Der Einfluss von Schnmelzen auf die Korrosion in MVA wird kontrovers diskutiert. Von R. Warnecke [Warnecke 2003] konnten die beobachteten hohen Abzehraten nicht durch Salzschnmelzen erklärt werden, Horn et al. [Horn 2006] fand keinen Nachweis für Schnmelzen in den Belägen. Andere Autoren sehen den Korrosionsangriff unter Salzschnmelzen neben der chlorkatalysierten aktiven Oxidation als zweiten wichtigen Mechanismus an (siehe z. B. [Spiegel 2003, Spiegel 2006]).

**Tabelle 2 - 4:** (Eutektische) Schmelzpunkte einiger Chlorid und Sulfatphasen, nach [Spiegel 2003, Gestis 2011]

Zusammensetzung [Gew. %]	Schmelzpunkt [°C]
NaCl	801
KCl	773
ZnCl <sub>2</sub>	318
PbCl <sub>2</sub>	498
48 ZnCl <sub>2</sub> - 52 KCl	250
82 ZnCl <sub>2</sub> - 18 KCl	262
84 ZnCl <sub>2</sub> - 16 KCl	262
73 ZnCl <sub>2</sub> - 27 PbCl <sub>2</sub>	300
31 NaCl - 69 PbCl <sub>2</sub>	410
21 KCl - 79 PbCl <sub>2</sub>	411
17 NaCl - 83 PbCl <sub>2</sub>	415
39 ZnCl <sub>2</sub> - 50 KCl - 11 PbCl <sub>2</sub>	275
35 ZnCl <sub>2</sub> - 48 NaCl - 17 PbCl <sub>2</sub>	350
16 NaCl - 40 KCl - 44 PbCl <sub>2</sub>	400
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - ZnSO <sub>4</sub>	384
KCl - ZnCl <sub>2</sub> - K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - ZnSO <sub>4</sub>	292
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - CaSO <sub>4</sub>	776

### Andere Korrosionsarten in MVA

Es gibt noch zwei weitere Arten der Korrosion, die allerdings heutzutage im Bereich der Überhitzer von MVA keinen großen Einfluss haben. Sie werden daher nur kurz erläutert.

- Korrosion unter reduzierenden Bedingungen: Eine reduzierende Abgasatmosphäre kann beim Auftreten von CO-Konzentrationspitzen im Bereich von einigen Volumenprozenten auftreten. Als Folge wird die Bildung der Oxidschichten verhindert und die korrosiven Bestandteile des Rauchgases können direkt an die Korrosionsfront gelangen. Ursachen für die reduzierenden Bedingungen können z. B. ein inhomogener Brennstoff, eine unzureichende Feuerregelung oder bei schlechter Durchmischung des Rauchgases die Ausbildung von Strähnen mit hohem CO-Gehalt vor allem im Feuerraum sein. Bei modernen und ordnungsgemäß betriebenen MVA treten diese Probleme allerdings in der Regel nicht auf. [Kassebohm 1989]
- Korrosion durch Taupunktunterschreitung: Bei Temperaturen deutlich unter 200 °C kann Korrosion durch das Unterschreiten des Taupunktes von Säuren entstehen. Diese fungieren dann als Flüssigelektrolyte. Im Normalbetrieb von MVA kann Taupunktunterschreitung durch das Einhalten von Mindesttemperaturen verhindert werden, z. B. durch ausreichendes Vorwärmen des Frischdampfes in den Economisern vor dem Eintritt in die Überhitzer. Beim Abfahren von MVA kann dieser Mechanismus relevant sein. [Deuerling 2009]

In Tabelle 2 - 5 sind die verschiedenen Korrosionsmechanismen zusammengefasst. Nach momentanem Kenntnisstand ist die chlorkatalysierte aktive Oxidation (Mechanismus VI), der vorherrschende Mechanismus in MVA. Kontrovers diskutiert ist der Einfluss der Mechanismen IV und V, die Korrosion durch eutektische Chlorid- oder Sulfatschmelzen. Die Mechanismen I - III scheinen bei normalem Betrieb einer MVA keine oder nur geringe Auswirkungen zu haben.

**Tabelle 2 - 5:** Diskutierte Korrosionsmechanismen in MVA, nach [Warnecke 2004]

Mangel bzw. Zerstörung oxidischer Schutzschichten	
I	Initialkorrosion mit oder ohne Erosion FeCl <sub>2</sub> -Bildung am „blanken“ Stahl
II	Korrosion unter reduzierenden Bedingungen FeCl <sub>2</sub> -Bildung in „sauerstoffarmer“ Rauchgasatmosphäre (z.B. 1. Zug), erhöhter CO-Gehalt kann als Indikator dienen
III	Korrosion durch Taupunktunterschreitung von Säuren Korrosionsangriff durch auskondensierte Säuren bei Temperaturen < 200 °C
IV	Korrosion durch eutektische Chloridschmelzen Temperaturen > ca. 200 °C
V	Korrosion durch Alkalisulfatschmelzen Metalltemperaturen > 550 °C
Direkter Angriff von Cl	
VI	Chlorkatalysierte aktive Oxidation Korrosion durch Cl aus dem Belag (z.B. Überhitzer), Aufbau eines Kreisprozesses, Cl-Nachlieferung durch Sulfatierung von Chloriden

### 2.3.2 Partikel und Sulfatierung

Im vorherigen Kapitel wurde die Korrosion durch Cl als wesentlicher Schädigungsmechanismus in MVA erörtert. In diesem Kapitel wird in den Unterkapiteln „Freisetzung der Chloride aus dem Brennbett“, „Partikelbildung aus der Gasphase“ und „Deposition der Partikel“ diskutiert, wie das reaktive Cl über Partikel an die Überhitzerrohre gelangen und dort durch „Sulfatierung“ freigesetzt werden kann. Die besondere Rolle bei der „Bildung von CaCl<sub>2</sub>“ wird erörtert. Im Anschluss wird eine Übersicht über „Ergebnisse von Laborversuchen zur Sulfatierungskinetik“ gegeben und es werden die Ergebnisse von Analysen zur „Zusammensetzung und Größenverteilung von Partikeln im Rauchgas“ zusammengefasst.

#### Freisetzung der Chloride aus dem Brennbett

Cl liegt im Müll entweder organisch, in Form von chlorierten Kohlenwasserstoffen wie z. B. in Polyvinylchlorid (PVC), oder anorganisch, wie z. B. in NaCl und KCl, vor. Organisch gebundenes Cl wird bereits bei Temperaturen von 300 - 400 °C gasförmig freigesetzt. Anorganisch gebundenes Cl verdampft erst bei 700 - 800 °C.

Das organisch freigesetzte Cl bildet im Wesentlichen gasförmiges HCl. Nach Spiegel et al. [Spiegel 2006] können die beobachteten hohen Korrosionsgeschwindigkeiten in MVA alleine durch die Anwesenheit von HCl nicht erklärt werden. Es ergeben sich bei Labormessungen mit für MVA typischen Gaszusammensetzungen und 400 °C Rauchgastemperatur Korrosionsgeschwindigkeiten von 0,02 mm/1000 h nur mit HCl und ca. 100-fach höhere Werte von 2,26 mm/1000 h mit HCl und Salz.

Somit wird derzeit das anorganisch gebunden Cl, das z. B. in Papier, Pappe, Kartonaugen, Holz und Hygieneprodukten enthalten ist, als Hauptverursacher für chlorkatalysierte aktive Oxidation angesehen. [Warnecke 2008]

Die Freisetzung von Stoffen aus dem Brennbett kann prinzipiell gasförmig oder partikulär (fest und evtl. auch flüssig) erfolgen. Bei fortschreitender Abkühlung des Rauchgases auf dem Weg zu den Wärmetauschern findet eine Übersättigung einzelner Gas Komponenten statt. Als Folge beobachtet man zum einen auf allen Flächen im Kessel eine Abscheidung durch Kondensation und Desublimation. Zum anderen finden homogene und heterogene Keimbildung und das Wachstum von bereits im Rauchgas vorhandenen Partikeln statt. [Warnecke 2008]

Eine Abschätzung der Depositionsraten von gas- und partikelförmigen Alkalichloriden im Hinblick auf die Korrosionsrelevanz von Haider et al. [Haider 2010 a] zeigt, dass der Anteil der gasförmigen Alkalichloride im Bereich der Überhitzer wohl zu vernachlässigen ist. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit in Kapitel 4.1.3 bei Partikeleinfangversuchen genauer untersucht.

### **Bildung von $\text{CaCl}_2$**

Warnecke et al. [Warnecke 2008] führte thermodynamische Betrachtungen zur Bildung der Chloride durch. NaCl und KCl werden direkt im Feuerraum bei rund 1300 °C ausgetragen. Im Falle des Ca wird im Feuerraum Kalziumoxid ( $\text{CaO}$ ) gebildet. Dieses wandelt sich ab ca. 950 °C mit HCl zu Kalziumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ) und  $\text{H}_2\text{O}$  um. Im Gegensatz zu NaCl und KCl wird  $\text{CaCl}_2$  daher weniger durch Auskondensieren aus der Gasphase, sondern durch die Umreaktion von  $\text{CaO}$  gebildet. Übereinstimmend dazu hat  $\text{CaCl}_2$  auch einen vergleichsweise geringeren Dampfdruck (siehe nächster Unterpunkt).

### **Partikelbildung aus der Gasphase**

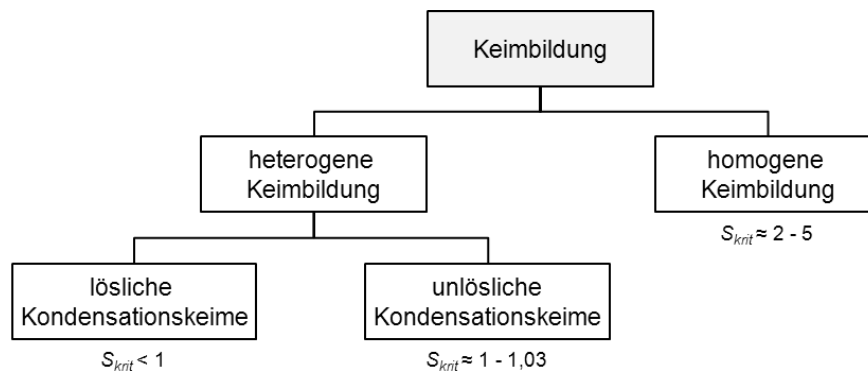
Die Bildung von Partikeln aus der Gasphase, das heißt der Phasenübergang von gasförmig nach flüssig oder fest, erfolgt durch Keimbildung. Die Ursache für die Phasenumwandlung ist die Übersättigung der Gasphase der entsprechenden Komponente mit sinkender Temperatur, das heißt der Partialdruck  $p$  übersteigt den Dampfdruck  $p_D$ . Der Sättigungsgrad  $S$  ist definiert als:

$$S = \frac{p}{p_D} \quad (2 - 40)$$

Damit eine Komponente auskondensiert muss  $S > 1$  erfüllt sein.

Ist die Übersättigung nur sehr gering, bilden sich zwar Keime, allerdings sind diese nicht stabil und verdampfen wieder. Erst ab einer kritischen Übersättigung  $S_{krit}$  entstehen stabil wachstumsfähige Keime.

Die Keimbildung kann homogen oder heterogen erfolgen. Homogene Keimbildung bezeichnet die Zusammenlagerung von Molekülen ausschließlich der kondensierbaren Komponente. Nach Oser et al. liegt  $S_{krit}$  typischerweise zwischen 2 und 5. Heterogene Keimbildung findet statt, wenn bereits Kondensationskeime, z. B. feinste Partikel oder Oberflächen, vorhanden sind. Bei den Kondensationskeimen wird von Oser et al. zwischen unlöslichen und löslichen Partikeln unterschieden. Unlösliche Partikel entstehen im Brennbett. Hier wird für  $S_{krit}$  ein Bereich von 1 bis 1,03 angegeben. Lösliche Partikel sind z. B. Salze. Bei diesen kann bereits unter einem Wert von eins Kondensation stattfinden. Die Arten der Keimbildung sind in Abbildung 2 - 14 zusammengefasst. [Oser 2003]



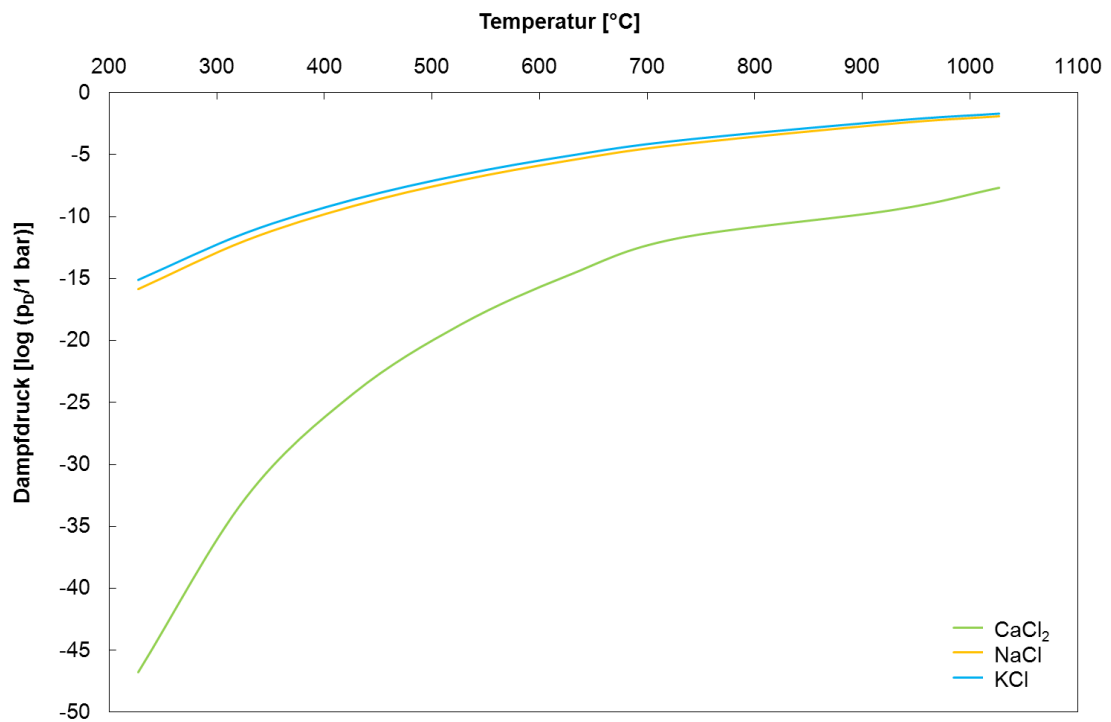
**Abbildung 2 - 14:** Homogene und heterogene Keimbildung aus der Gasphase in Abhängigkeit der Übersättigung, nach [Oser 2003]

Die Haupt-Chlorlieferanten für die chlorkatalysierte Korrosion sind die partikelförmigen Alkalichloride NaCl und KCl sowie  $\text{CaCl}_2$ . Der Dampfdruck von  $\text{CaCl}_2$  ist im Vergleich zu NaCl und KCl geringer (siehe Abbildung 2 - 15). Die Berechnung des Dampfdruckes ist im Anhang A.2 erläutert.

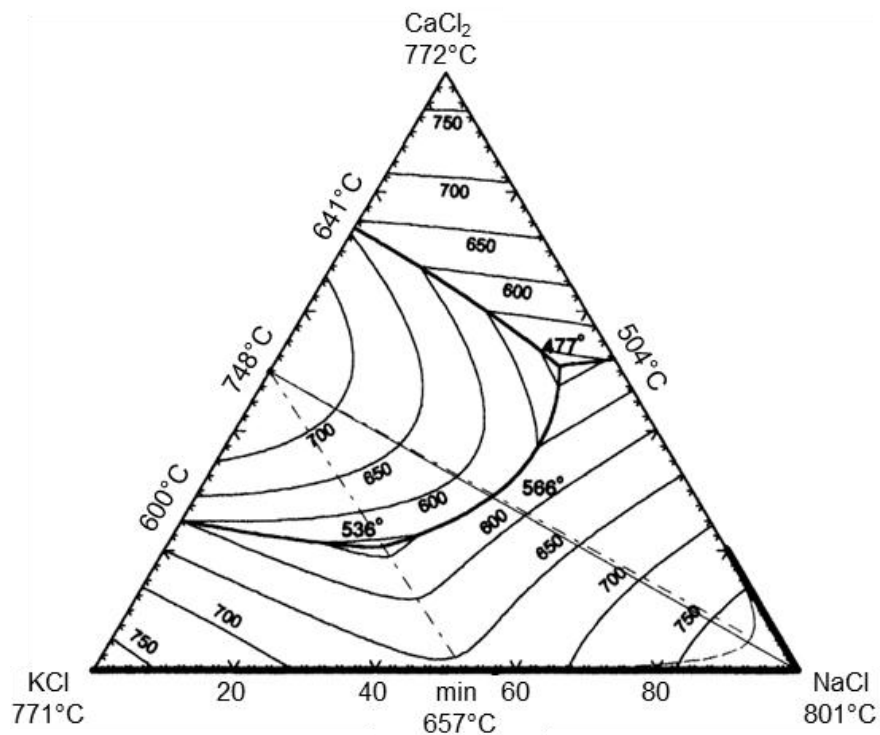
Die Schmelzpunkte von NaCl, KCl und  $\text{CaCl}_2$  liegen bei 801, 771 und 772 °C. Die reinen Komponenten sollten somit bei niedrigeren Rauchgastemperaturen und entsprechender Übersättigung als feste Partikel vorliegen. In Abbildung 2 - 16 sind die Liquidus-Linien des ternären Systems NaCl-KCl- $\text{CaCl}_2$  gezeigt.

Für eine Mischung von z. B. 50% NaCl und 50%  $\text{CaCl}_2$  findet man eine deutliche Schmelzpunkterniedrigung auf 504 °C. Liegen die Salze in gleicher Konzentration vor (33% NaCl, 33% KCl und 33%  $\text{CaCl}_2$ ), so befindet sich der Schmelzpunkt im Bereich von 600 - 650 °C. Bei einer Mischung der drei Salze ist somit die Existenz von flüssigen Phasen bei Temperaturen weit unter den Schmelzpunkten der einzelnen Komponenten durch eutektische Schmelzpunkterniedrigung möglich.



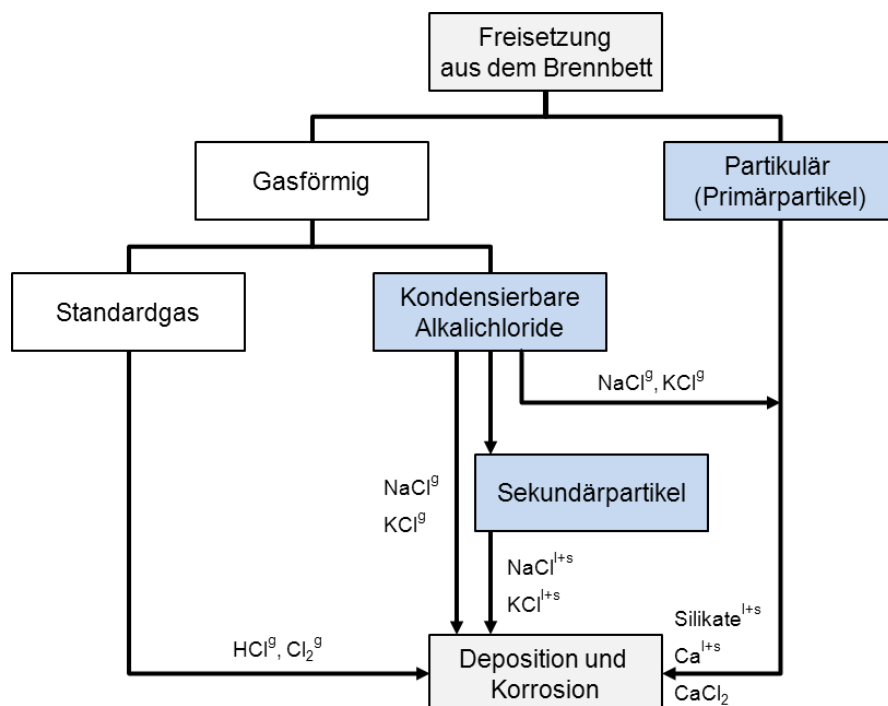


**Abbildung 2 - 15:** Dampfdruck von NaCl, KCl und CaCl<sub>2</sub> bei 1 bar Umgebungsdruck



**Abbildung 2 - 16:** Projektion der Liquidus-Linien des ternären Systems NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>, nach [Chartrand 2001]

In Abbildung 2 - 17 sind die beschriebenen Vorgänge zur Deposition von Cl schematisch zusammengefasst. Das für die chlorkatalysierte aktive Oxidation notwendige Cl kann als Standardgas in Form von  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{HCl}$ , durch gasförmige, kondensierbare Alkalichloride oder durch Deposition von Partikeln auf die Überhitzer gelangen. Die Partikel können entweder als Primärpartikel vorliegen, die aus dem Brennbett ausge- tragen werden oder als Sekundärpartikel, die durch die Auskondensation von Cl- haltigen Komponenten aus dem Rauchgas entstehen. Die Freisetzung des Cl erfolgt durch Sulfatierung. Die Cl-Anlieferung über Partikel ist nach derzeitigem Kenntnisstand der relevante Mechanismus.



**Abbildung 2 - 17:** Überblick zur Freisetzung der korrosionsrelevanten Fraktionen aus dem Brennbett und Umwandlungsvorgänge im Rauchgas, nach [Warnecke 2008]

### Deposition der Partikel

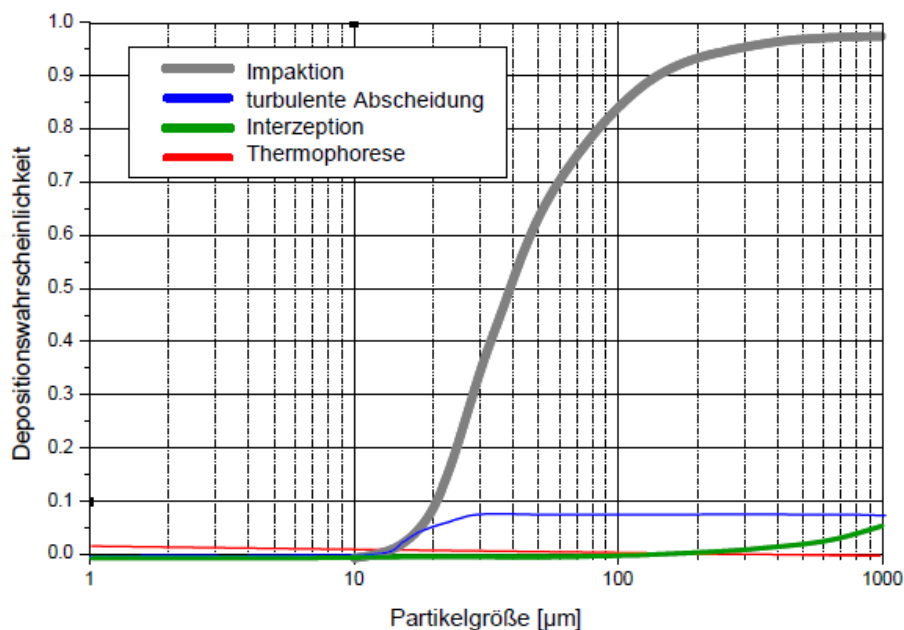
Die korrosionsrelevanten Fraktionen aus dem Rauchgas werden auf den Überhitzern deponiert. Die Partikel müssen dazu zum einen abgeschieden werden und zum anderen auf den Oberflächen haften. In der Literatur, z. B. bei Benker et al. [Benker 2004, Benker 2005] werden verschiedene Abscheidemechanismen diskutiert:

- **Impaktion:** Bei quer vom Rauchgas angeströmten Rohren können vor allem die größeren Partikel aufgrund ihrer Trägheit dem Rauchgasstrom nicht folgen und werden auf der Anströmseite der Rohre deponiert.
- **Diffusion / turbulente Abscheidung:** Die Partikel diffundieren aufgrund der Brownschen Molekularbewegung zum Rohr. Die Depositionsgeschwindigkeit steigt bei

größeren Partikelgrößen an, ist allerdings zu gering, um für die Deposition in MVA einen relevanten Beitrag zu liefern.

- Interzeption: Hierbei handelt es sich um die Abscheidung aufgrund der räumlichen Ausdehnung der Partikel. Der Massenschwerpunkt eines Partikels folgt dabei zwar der Strömung, berührt aber die Rohroberfläche und kann so an dieser haften.
- Thermophorese: Sie kann als Folge der Brown'schen Molekularbewegung der Gasmoleküle aufgefasst werden. Die Gasmoleküle stoßen von allen Seiten gegen die Partikel. Aufgrund des Temperaturgradienten zwischen Rauchgas und Wärmetauschern ist dieser Prozess nicht isotrop und es erfolgt ein Transport der Partikel in Richtung der kalten Metalloberfläche.

Die Abscheidung durch Impaktion wird als relevanter Mechanismus eingeschätzt. Sie begünstigt vor allem die Abscheidung von großen Partikeln. Bei Partikel kleiner 10  $\mu\text{m}$  ist sie sehr gering (siehe Abbildung 2 - 18). Mit der Impaktion kann man die beobachteten dickeren Beläge auf den Anströmseiten erklären. Außerdem erhöht sich nur bei der Impaktion bei einer höheren Strömungsgeschwindigkeit des Rauchgases die Abscheidewahrscheinlichkeit. [Benker 2005]



**Abbildung 2 - 18:** Depositionswahrscheinlichkeit für verschiedene Abscheidemechanismen in Abhängigkeit von der Partikelgröße für ein querangeströmtes Rohr mit 37 mm Durchmesser, einer Temperatur von 475 °C, einer Strömungsgeschwindigkeit von 4,5 m/s und unter der Annahme einer Haftwahrscheinlichkeit von 100%, aus [Deuerling 2009]

Eine Zunahme der Abzehrrate bei erhöhter Strömungsgeschwindigkeit wird im Rahmen dieser Arbeit in Kapitel 4.2.4 beschrieben. Für eine ausführliche Diskussion der Deposition wird auf die Arbeiten von Benker et al. verwiesen (siehe [Benker 2004, Benker 2005]).

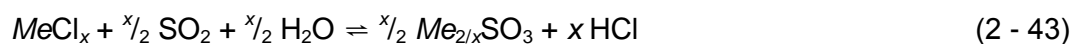
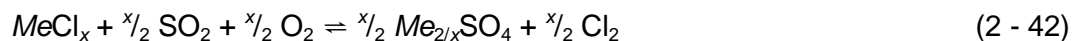
### Sulfatierung

Die Cl-haltigen Partikel werden zunächst wie oben beschrieben auf den Rohren deponiert und in einem zweiten Schritt in die chemisch stabileren Sulfate umgewandelt. Bei der Sulfatierung wird gasförmiges HCl oder Cl<sub>2</sub> freigesetzt, das durch den porösen Belag zur Korrosionsfront diffundiert und den Korrosionsangriff verursacht.

Matsuda et al. [Matsuda 2005] führte thermodynamische Berechnungen zu den möglichen Reaktionen zur Freisetzung von HCl und Cl<sub>2</sub> aus NaCl, KCl und CaCl<sub>2</sub> - unter Anwesenheit von SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und Silizium(Si) - im Temperaturbereich von 350 - 850°C durch. Es werden sieben mögliche Reaktionen betrachtet (siehe Gleichung (2 - 41) bis (2 - 47)).

---

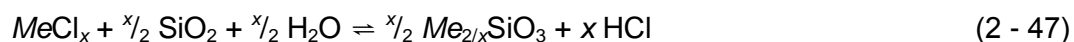
Mit SO<sub>2</sub>:



Ohne SO<sub>2</sub>:



Mit Si-Partikeln:



Me bezeichnet die Alkali- und Erdalkalimetalle Na, K und Ca, x ist der stöchiometrische Koeffizient (x = 1 für Na, K und x = 2 für Ca).

In einer Gasatmosphäre, in der SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O in stöchiometrischen Konzentrationen vorliegen, wird nach Gleichung (2 - 41) die Freisetzung von gasförmigem HCl und in Abwesenheit von Wasser nach Gleichung (2 - 42) die Freisetzung von gasförmigen Cl<sub>2</sub> erwartet. Als Feststoff bilden sich in beiden Fällen Metallsulfate. Von einigen Autoren wird Cl<sub>2</sub> und nicht HCl als die eigentliche für den Korrosionsangriff relevante Verbindung angesehen. Nach Brown et al. [Brown 1947] wird in trockener Atmosphäre beim Angriff mit HCl auf einen Molybdänstahl erst bei 430 °C ein ähnlicher Korrosionsangriff wie mit Cl<sub>2</sub> bei 340 °C erreicht. In sauerstoffreicher Atmosphäre kann über die Deacon-Reaktion eine Gleichgewichtseinstellung zwischen HCl und Cl<sub>2</sub> erfolgen (siehe Gleichung (2 - 38)).

Das Gleichgewicht der Reaktionen nach Gleichung (2 - 43) bis (2 - 47) liegt auf Seite der Edukte, weshalb hier keine Freisetzung von HCl oder Cl<sub>2</sub> zu erwarten ist.

Von Schroer et al. [Schroer 2002] wird die Sulfatierung der Chloride über eine Gleichgewichtseinstellung zwischen SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> beschrieben, welche über die auf den Belägen gebildeten Eisenoxide katalysiert wird. Hierbei wird auch die notwendige Adsorption der Gase auf den Wärmetauscheroberflächen bzw. auf den Belägen berücksichtigt. Es werden die Teilreaktionen nach den Gleichungen (2 - 48) - (2 - 54) vorgeschlagen, die in der Gesamtreaktion (siehe Gleichung (2 - 55)) wieder Gleichung (2 - 41) ergeben.

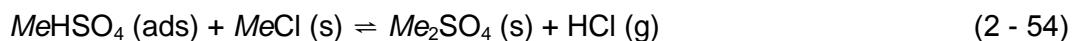
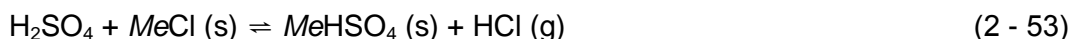
---

Adsorption der Gase:



---

Teilreaktionen auf dem Belag:



---

Gesamtreaktion:



Me steht hier für die einwertigen Metalle Na und K.

Neben der Thermodynamik, die beschreibt, ob eine Reaktion unter den gegebenen Bedingungen überhaupt möglich ist, muss die Reaktionskinetik betrachtet werden. Sie gibt an, wie schnell eine Reaktion abläuft.

Nach Fielder et al. [Fielder 1984] verläuft die Sulfatierung von NaCl mit Schwefeltrioxid (SO<sub>3</sub>) im Vergleich zu der mit SO<sub>2</sub> etwa 1000-fach schneller. Zur Vermeidung der Korrosion durch Cl-haltige Beläge, das heißt einer Sulfatierung der Chloride in der Flugphase, spielt das SO<sub>3</sub> daher eine sehr viel wichtigere Rolle als das SO<sub>2</sub>.

### **Ergebnisse von Laborversuchen zur Sulfatierungskinetik**

Die Kinetik einer Gas-Feststoff-Reaktion kann zum einen von den eigentlichen Reaktionsschritten, zum anderen aber auch von der Verfügbarkeit der beteiligten Gase an der Reaktionsfront, das heißt der Diffusion dieser im Feststoff bzw. der Oberfläche des

Feststoffes, abhängen. Zur Untersuchung der Sulfatierungskinetik von Salzpartikeln eignen sich Versuche im Labor besser als Untersuchungen direkt in der MVA, da die Parameter im Labor gezielter variiert werden können. Entscheidende Parameter sind die Partikelgröße und die Art des verwendeten Chloridsalzes, sowie die Temperatur, die Rauchgaszusammensetzung und das Vorhandensein von katalytisch wirkenden Oberflächen. Die Mehrzahl der Studien in der Literatur befasst sich mit der Sulfatierungskinetik von NaCl (siehe z. B. [Boonsongsup 1997, Henriksson 1979, Nordsieck 2007]).

In Tabelle 2 - 6 sind die für die Sulfatierung von NaCl ermittelten Umsatzraten zusammengefasst, wobei die unterschiedlichen Versuchsbedingungen bzw. Parameter zu beachten sind.

Bei 450 bzw. 500 °C findet Matsuda et al. im Vergleich zu Boonsongsup et al. eine 200-mal höhere Rate. Ein Grund hierfür kann die größere Menge an verwendetem Salz, 2 g bei Boonsongsup et al. und 0,1 g bei Matsuda et al., und die somit kleinere zugänglichen Oberfläche bei Boonsongsup et al. sein. Nordsieck et al. verwendet Salz in Schiffchen und findet bei 650 °C Reaktionsraten, die fast eine Größenordnung niedriger sind, als die von Matsuda et al. bei der gleichen Temperatur, der sein Salz homogen in Quarzwolle verteilt. Henriksson et al. erhält bei relativ großen Partikeln mit ca. 300 µm Durchmesser bei 600 °C eine ähnlich Rate wie Nordsieck bei 650 °C mit Partikeln im Bereich von 100 - 125 µm.

**Tabelle 2 - 6:** Vergleich der Reaktionsraten<sup>9</sup> von NaCl der verschiedenen Literaturquellen

Quelle	Temperatur [°C]	Partikelgröße [µm]	Parameter Gas	Menge Salz [g]	Reaktionsrate [mol/m <sup>2</sup> ·atm·s]
Henriksson 1979	600	300	5% SO <sub>2</sub> , 5% O <sub>2</sub> , 20% H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> 0,003 m/s		2,33·10 <sup>-3</sup>
Boonsongsup 1997	500	90 - 250	0,3% SO <sub>2</sub> , 5% O <sub>2</sub> , 10% H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> 0,032 m/s	2	2,02·10 <sup>-5</sup>
Matsuda 2005 <sup>8</sup>	450	75 - 125	0,9% SO <sub>2</sub> , 5% O <sub>2</sub> , 10% H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> 0,013 m/s	0,1	3,98·10 <sup>-3</sup>
	650	75 - 125		0,1	1,12·10 <sup>-2</sup>
	750	75 - 125		0,1	7,23·10 <sup>-2</sup>
Nordsieck 2007	500	100 - 125	0,02% SO <sub>2</sub> , 15 % H <sub>2</sub> O, Luft		2,10·10 <sup>-3</sup>
	650	100 - 125			2,50·10 <sup>-3</sup>

Aus der Diskussion wird deutlich, dass die Literaturergebnisse zum einen schwer zu vergleichen sind, da sie unter unterschiedlichen Bedingungen ermittelt wurden, und zum anderen teilweise auch widersprüchlich sind. So beschreibt Henriksson et al. z. B. eine Wurzelabhängigkeit der Umsatzrate vom O<sub>2</sub>- und SO<sub>2</sub>-Partialdruck, Boonsongsup et al. kann keine Abhängigkeit vom O<sub>2</sub>-Partialdruck feststellen. Unklar bleibt, was der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Sulfatierung ist. Boonsongsup et al. vermutet

<sup>9</sup> Bei Matsuda et al. wird die Rate nur massenbezogen angegeben und wurde daher unter Annahme von würfelförmigen Partikeln auf eine flächenbezogene Rate umgerechnet.

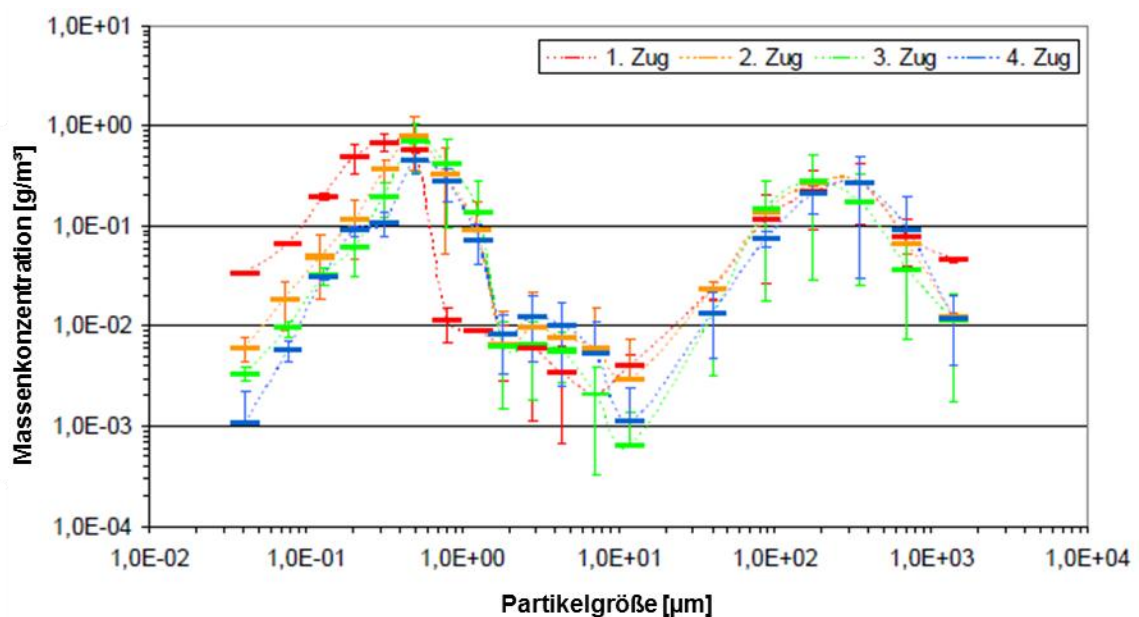
die Adsorption von  $\text{SO}_2$  auf der Salzoberfläche und Henriksson et al. die Umwandlung von  $\text{O}_2$  und  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$ .

Im Rahmen dieser Arbeit werden eigene Versuche zur Sulfatierungskinetik von NaCl durchgeführt (siehe Kapitel 4.5.2).

### Zusammensetzung und Größenverteilung von Partikeln im Rauchgas

Von C. F. Deuerling [Deuerling 2009] wurde die Zusammensetzung und Größenverteilung der Partikel im Rauchgas im 1., 2., 3. und 4. Zug des GKS bestimmt. Das Rauchgas wurde dazu mit einer Sonde isokinetisch abgesaugt, verdünnt und mit verschiedenen Verfahren analysiert. Ein Problem bestand im Auskondensieren gasförmiger Salze und dem teilweisen Verlust von zu größeren Agglomeraten zusammengesetzten Partikeln vor dem Erreichen der Analyseeinheiten. Dies wird durch die notwendige  $90^\circ$  Umlenkung des entnommenen Rauchgasstroms im Probenahmesystem verstärkt, lässt sich aber auch nicht verhindern, da die Entnahme nur senkrecht zum Rauchgasstrom durchgeführt werden kann.

In Abbildung 2 - 19 ist die Massenkonzentration in Abhängigkeit von der Partikelgröße in den vier Zügen des Kessels dargestellt. Es zeigt sich für alle Züge eine bimodale Verteilung, wobei im Verlauf des Kessels die mittlere Fraktion auf Kosten des ersten Maximums leicht anwächst.

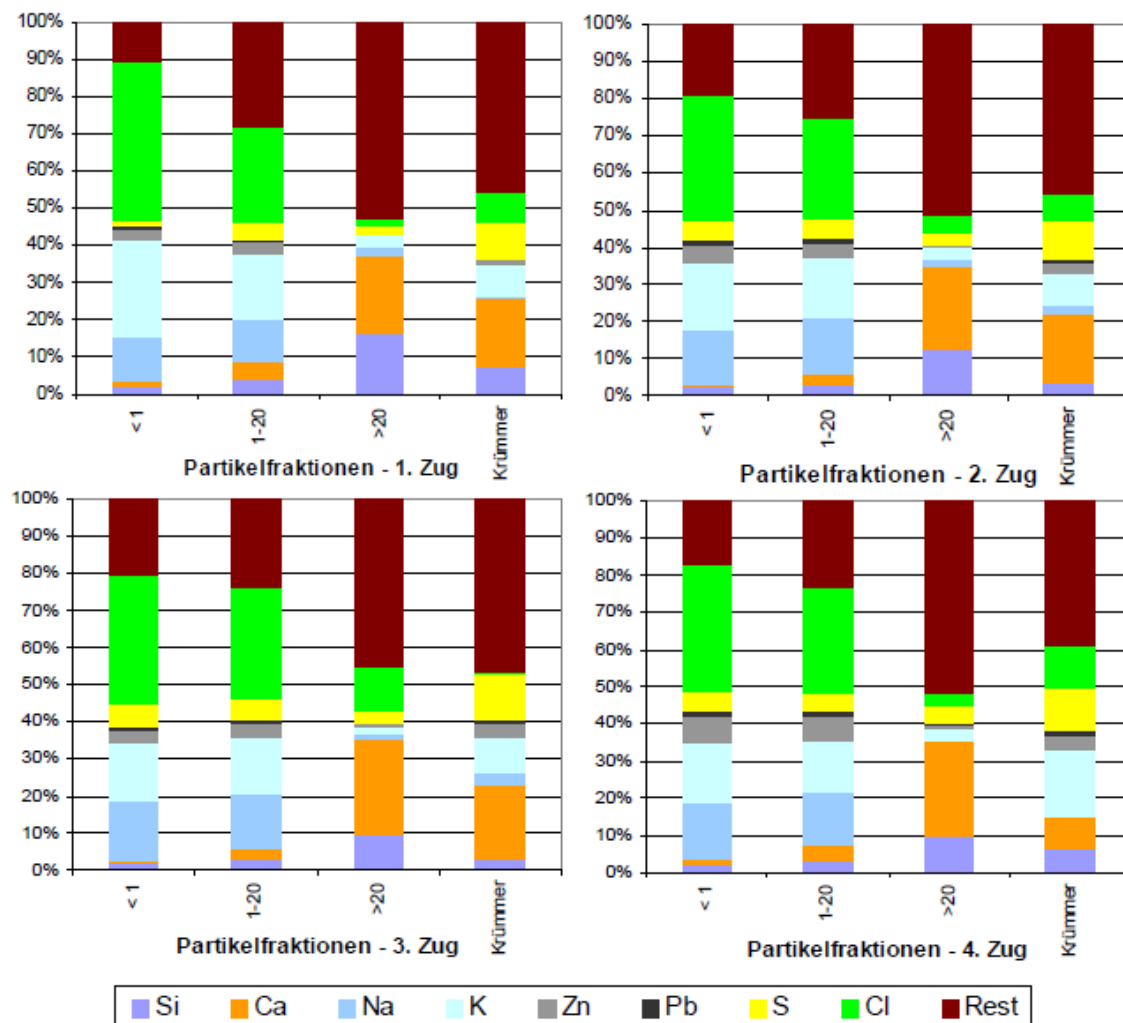


**Abbildung 2 - 19:** Partikelgrößenverteilung (Mittelwert mehrerer Messungen) in den vier Zügen im GKS, aus [Deuerling 2009]

Das erste Massenkonzentrationsmaximum resultiert aus den Sekundärpartikeln, welche aus den Salzen gebildet werden, die nach dem Feuerraum aus der Gasphase auskondensieren. Für den 1. Zug liegt dieses Maximum bei einer Partikelgröße von 320 nm. Es verschiebt sich in den anderen drei Zügen zu etwa 500 nm. Die Partikel

wachsen im Verlauf des Kessels an, da sie als Kondensationskeime fungieren bzw. agglomerieren. Die Primärpartikel bilden ein 2. Maximum, das in allen Zügen bei ca. 350 µm liegt. Es wird vor allem aus Primärpartikeln gebildet, die aus dem Brennbett ausgetragen werden. Die Konzentration nimmt über die Züge leicht ab, da die Partikel durch Deposition im Kessel abgelagert werden. Die mittlere Fraktion ist eine Überlagerung aus Primär- und Sekundärpartikeln. [Deuerling 2009]

Die Elementzusammensetzung der drei Hauptfraktionen sowie der im Krümmer<sup>10</sup> gefundenen Partikel ist in Abbildung 2 - 20 gezeigt.



**Abbildung 2 - 20:** Zusammensetzung der verschiedenen Partikelfractionen für alle vier Züge im GKS (Mittelwert mehrerer Messungen), Angaben der Anteile in Massen% und der Partikelfractionen in Durchmesser in µm, O ist im „Rest“ enthalten, aus [Deuerling 2009]

Bei den Sekundärpartikeln bzw. der Gasphase (< 1 µm) dominiert Cl (Zug (Z)1: 43 Massen% - Z4: 34%), K (Z1: 26% - Z4: 16%) und Na (Z1: 12% - Z4: 15%). Die Sekundärpartikel bestehen überwiegend aus NaCl und KCl. Diese kondensieren erst bei

<sup>10</sup> Der Krümmer ist die 90°-Umlenkung des Probenahmesystems.



Temperaturen unter 780 - 800 °C bei einer entsprechenden Übersättigung aus der Gasphase aus und werden wie oben beschrieben als Sekundärpartikel bezeichnet. Der Gesamtanteil von Ca und Si in dieser Fraktion beträgt für alle Züge lediglich 3%.

Die Grobfraction ( $> 20 \mu\text{m}$ ) ist deutlich heterogener in der Zusammensetzung. Den größten Anteil haben Si (Z1: 16% - Z4: 10%) und Ca (Z1: 21% - Z4: 25%). Die Summe aus K, Na und Cl liegt (mit Ausnahme des 3. Zuges (16%)) zwischen 7 und 10%.

Der Mittelbereich (ca.  $1 - 20 \mu\text{m}$ ) stellt eine Übergangs- oder Mischphase der beiden Fraktionen dar. [Deuerling 2009]

Der Vergleich der Zusammensetzung der Partikel in den Zügen, das heißt bei verschiedenen Rauchgastemperaturen, zeigt, dass der S-Gehalt der Partikel von 2% im 1. Zug auf 5% im 4. Zug ansteigt und der Cl-Gehalt gegenläufig von rund 17% im 1. Zug auf 12% im 4. Zug abnimmt. Am deutlichsten wird dies beim Vergleich der Feinfraktion im 1. und 2. Zug. Hieraus kann auf eine teilweise Sulfatierung vor allem der Sekundärpartikel in der Flugphase mit sinkender Rauchgastemperatur geschlossen werden. [Deuerling 2009]

### 2.3.3 Korrosionsprodukte und Beläge

Nach der Erläuterung der prinzipiellen Modelle der Korrosion in MVA und der Mechanismen, wie das korrosive Cl aus dem Rauchgas abgeschieden und in den Belägen freigesetzt wird, wird in diesem Kapitel Grundlegendes zum Aufbau der Korrosionsprodukte und Beläge erläutert. Die Angaben sind, soweit nicht anders gekennzeichnet, eine Zusammenfassung der Arbeiten und Ergebnisse von Horn, Haider und Waldmann et al. [Haider 2005, Horn 2006, Horn 2007, Waldmann 2007 a]. Der Fokus liegt dabei auf den Arbeiten zur Korrosion von 16Mo3-Stahl, dem Überhitzermaterial, das in dieser Arbeit ausschließlich untersucht wird. In der Literatur gibt es zahlreiche Arbeiten zum Einfluss von verschiedenen Legierungselementen auf die Abzehraten (siehe z. B. [Spiegel 2003]).

Die Korrosionsprodukte und Beläge wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX<sup>11</sup>) untersucht. Die Präparation der Sensorringe und die Analyse mittels REM wird in Kapitel 3.1.4 erläutert.

#### Zeitlicher Aufbau der Korrosionsprodukte und Beläge

Die typische Zusammensetzung von Belägen und Korrosionsprodukten in MVA ist in Kapitel 2.3.1 in Abbildung 2 - 12 dargestellt. Von B. Waldmann [Waldmann 2007 a] wurde gezeigt, dass diese Zusammensetzung der Korrosionsprodukte und Beläge analog zu der auf den Überhitzern im GKS gefundenen ist.

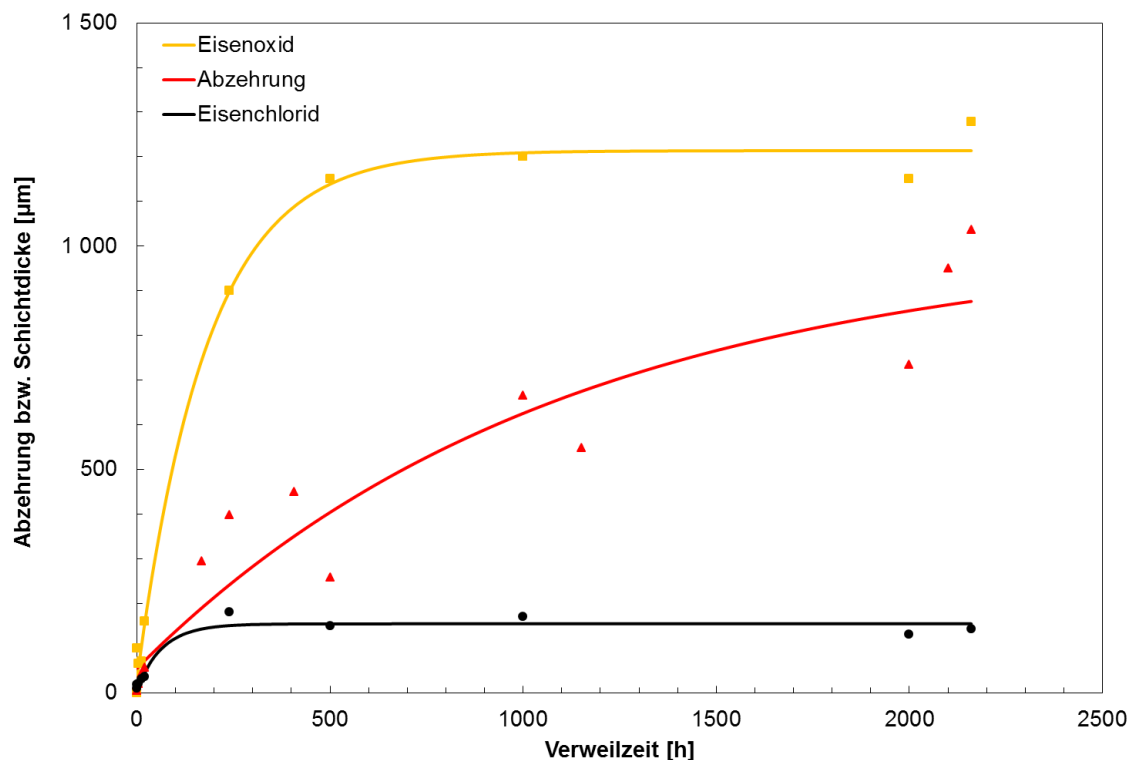
Mit der Korrosionssonde wurden Korrosionsprodukt- und Belagsproben im 3. Zug des GKS nach verschiedenen Verweilzeiten aus der MVA entnommen und analysiert. Es

---

<sup>11</sup> Steht für engl. energy dispersive X-ray analysis.

zeigt sich nach Messzeiten größer 200 h, dass an der Rohrwand (am Stahl) hauptsächlich die Elemente Fe, Cl und O gefunden werden. Darauf folgen die Elemente Ca, und etwas weiter außen Na, K sowie S. Nach Kurzzeitmessungen mit der Sonde (< 30 Minuten) zeigt sich bei der Analyse der Korrosionsprodukte und Beläge, dass sich in der Anfangsphase zunächst Ca in Form von  $\text{CaCl}_2$  und dann erst NaCl und KCl abscheiden.

Es wurde die Schichtdicke der  $\text{FeCl}_2$ - und Oxidschichten sowie die Abzehrung in Abhängigkeit von der Verweilzeit bestimmt. Es zeigt sich, dass die  $\text{FeCl}_2$ -Schicht nach ca. 200 h eine stationäre Schichtdicke von ca. 100 - 250  $\mu\text{m}$  und die Eisenoxidschicht nach ca. 600 h eine stationäre Schichtdicke von ca. 800 - 1200  $\mu\text{m}$  erreicht (siehe Abbildung 2 - 21). Interessant ist, dass die Abzehrung weiter voranschreitet, obwohl die Schichten nicht weiter anwachsen. Somit müssen Transportvorgänge stattfinden, die die gebildeten Korrosionsprodukte durch den Belag nach außen befördern und an das Rauchgas abgeben.



**Abbildung 2 - 21:** Schichtdicken und Abzehrung am Massenverlustring<sup>12</sup> in Abhängigkeit von der Verweilzeit im GKS im 3. Zug bei 430 °C Rohrwandtemperatur und 530 °C Rauchgas-temperatur, nach [Waldmann 2007 a]

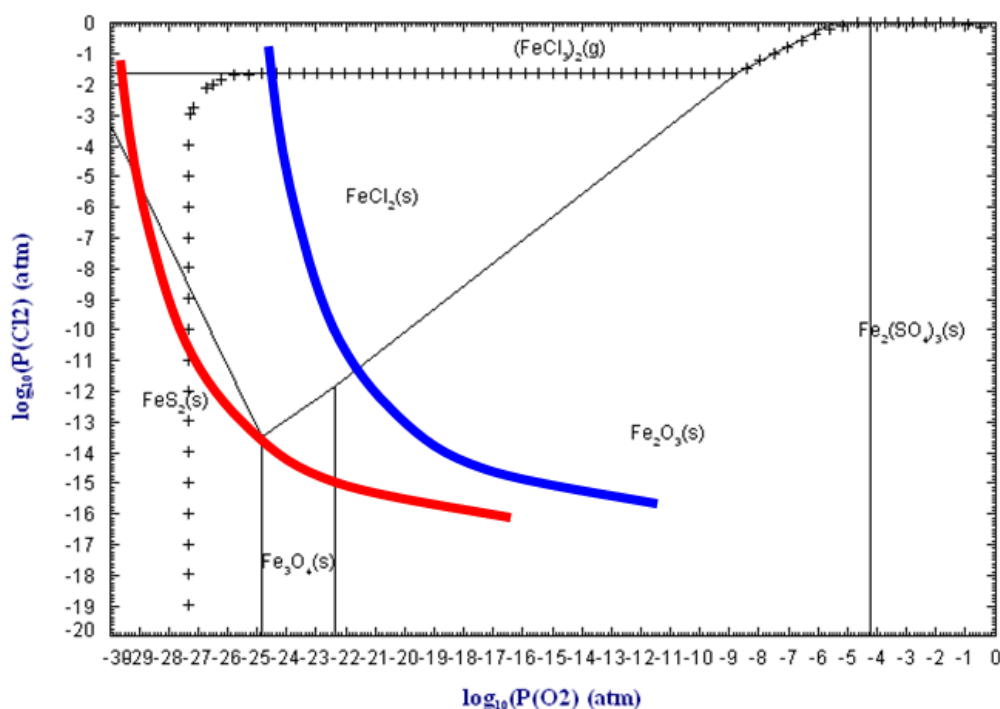
### Thermodynamische Betrachtungen zum Schichtaufbau

Thermodynamische Berechnungen können prognostizieren, ob die Bildung einer Verbindung unter den gegebenen Bedingungen, wie Temperatur oder Partialdruck der

<sup>12</sup> Der Massenverlustring befindet sich auf dem Sensor der Korrosionssonde (vgl. Kapitel 3.1.1)

vorhandenen Gase, möglich ist, das heißt es werden die Gleichgewichtsphasen der beteiligten Elemente ermittelt. Zusätzlich muss in der Praxis die Reaktionskinetik berücksichtigt werden.

Mit der Software FactSage ® wurden Phasenstabilitätsdiagramme berechnet. In Abbildung 2 - 22 ist das Phasenstabilitätsdiagramm von Fe, O, Cl und S in Abhängigkeit vom  $O_2$ - und  $Cl_2$ -Partialdruck bei ca. 430 °C dargestellt.



**Abbildung 2 - 22:** Phasenstabilitätsdiagramm von Fe, O, Cl und S bei 700 K (ca. 430 °C) in Abhängigkeit vom  $Cl_2$ - und  $O_2$ -Partialdruck,  $p_{SO_2} = 1 \cdot 10^{-5}$ , die Kreuze markieren  $p_{total} = 1$  atm, aus [Waldmann 2007 a]

Bei fallendem  $O_2$ - und steigendem  $Cl_2$ -Partialdruck, wie er vom Rauchgas über die Beläge und Korrosionsprodukte zum Stahl hin vorliegt, werden entsprechend der Druckverhältnisse die Phasen bzw. Schichten  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeS_2$  und  $FeCl_2$  gebildet (vgl. rote Kurve<sup>13</sup> in Abbildung 2 - 22). Die  $FeS_2$ -Schicht zwischen der  $FeCl_2$ - und der  $Fe_3O_4$ - bzw.  $Fe_2O_3$ -Schicht wird nur bei bestimmten Bedingungen, nämlich bei niedrigem  $O_2$ - und/oder niedrigem  $Cl_2$ -Partialdruck, gebildet. Bei höherem  $O_2$ -Partialdruck ist die Bildung der  $FeS_2$  und der  $Fe_3O_4$ -Schicht unterbunden (vgl. blaue Kurve in Abbildung 2 - 22). Bei niedrigem  $O_2$ -Partialdruck wird eher  $Fe_3O_4$  gebildet. Dies erklärt die Zweiteilung der Eisenoxidschicht mit  $Fe_3O_4$  innen am Stahl und  $Fe_2O_3$  außen im Belag. Da die  $Fe_3O_4$ -Schicht eher kompakt ist und das Eisenchlorid die Oxidschicht aufsprengen soll [Spiegel 2003] ist anzunehmen, dass die Oxidation des nach außen diffundie-

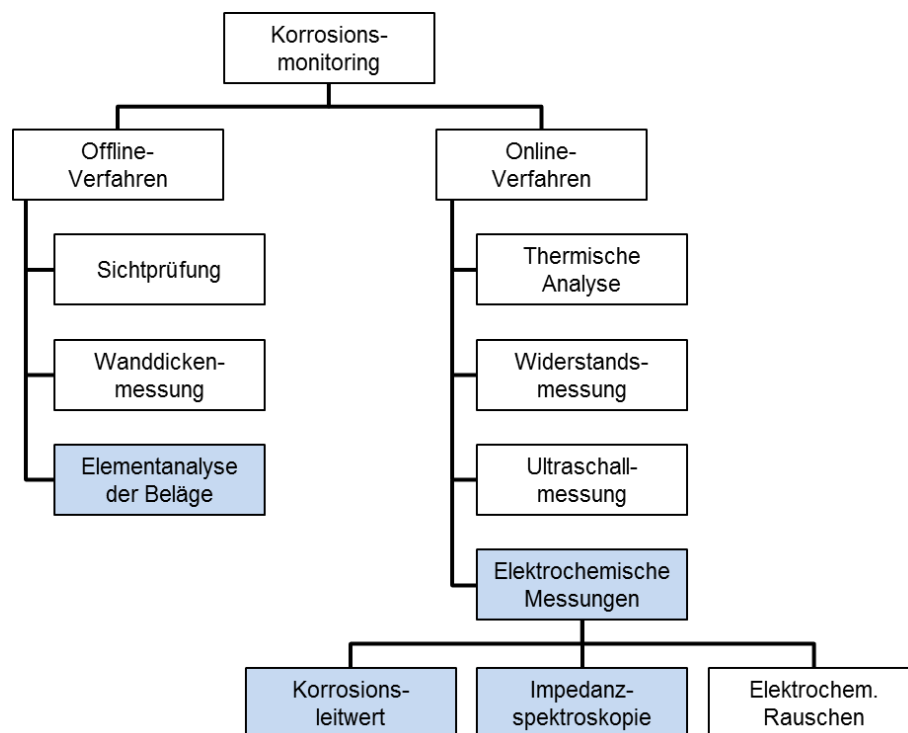
<sup>13</sup> Zu beachten ist, dass es sich bei den beiden Kurven um mögliche Verläufe handelt, die zur Orientierung eingezeichnet sind. Die realen Partialdruckverhältnissen in den Korrosionsprodukten werden dabei nicht mit einbezogen, da dazu keine Angaben zur Verfügung stehen.

renden Eisenchlorids eher weiter außen in den Korrosionsprodukten und Belägen, das heißt in der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Schicht erfolgt. Die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Schicht kann durch das nach innen zum Stahl diffundierende  $\text{O}_2$  gebildet werden.

Die beobachteten Schichten können somit durch die thermodynamische Betrachtung der Phasen unter der Annahme, dass ein chemisches Gleichgewicht vorliegt, in Abhängigkeit von den Partialdrücken erklärt werden. Da die Partialdrücke in der Realität nicht konstant sind, stellt diese Annahme zwar eine starke Vereinfachung unter Nicht-Berücksichtigung der Reaktionskinetik dar. Sie ist jedoch durch die beobachteten scharfen Grenzen zwischen den Schichten, die auf ein Gleichgewicht hindeuten, gerechtfertigt. [Haider 2005]

### 3 EXPERIMENTELLES

Es gibt verschiedene Offline- und Online-Verfahren zum Korrosionsmonitoring (siehe Abbildung 3 - 1). Der Vorteil von Online-Verfahren, besteht in der zeitlich simultanen Erfassung des Korrosionsangriffs. Damit ergibt sich die Möglichkeit, den Einfluss von Veränderungen z. B. in der Prozessführung einer MVA auf den Korrosionsangriff sofort, und nicht erst nach dem nächsten Abfahren der MVA beurteilen zu können. Zudem besteht bei den Offline-Verfahren der Nachteil, dass man stets nur Aussagen über die integrierten Ereignisse eines bestimmten Zeitraums treffen, und kein Ereignis isoliert betrachten kann.



**Abbildung 3 - 1:** Überblick über Verfahren zum Korrosionsmonitoring in MVA; die in dieser Arbeit verwendeten Verfahren sind eingefärbt, nach [Waldmann 2007 b]

In dieser Arbeit werden als Online-Verfahren die Messung des KLV sowie EIS eingesetzt. Die auf dem Korrosionssensor gebildeten Korrosionsprodukte und Beläge werden offline auf ihre Elementzusammensetzung hin analysiert. Zusätzlich werden die auf einem modifizierten Korrosionssensor deponierten Partikel charakterisiert.

## 3.1 Messungen mit der Korrosionssonde

### 3.1.1 Aufbau der Korrosionssonde

#### Sondenkörper

Der Sondenkörper ist die Trägerlanze für den eigentlichen Sensor der Korrosionssonde und besteht aus Inconel (Alloy 625<sup>14</sup>) einer korrosions- und temperaturbeständigen Nickel-Basis-Legierung. Er hat eine Länge von ca. 2,5 m. Damit ist gewährleistet, dass in der Mitte der Züge gemessen werden kann und nicht in den Randbereichen, in denen die Rauchgase verwirbelt werden. Die Wasserkühlung des Sondenkörpers wird durch eine doppelwandige Ausführung ermöglicht. In einem Leerrohr in der Mitte des Sondenkörpers werden die Messdrähte vom Sensor nach außen zur Messelektronik geführt.

#### Sensor für den Partikeleinfang

Der Sensor der Korrosionssonde wurde im Rahmen dieser Arbeit für den Partikeleinfang modifiziert. Die Partikel sollen auf Substratplättchen abgeschieden werden, die für eine definierte Zeit dem Rauchgas ausgesetzt werden. Da mehrere Messungen unter möglichst konstanten Bedingungen, das heißt mit kurzen Zeitabständen, durchgeführt werden sollen, müssen die Plättchen schnell und einfach auf dem Sensor gewechselt werden können. Aufgrund der hohen Temperaturen ist eine Befestigung durch Klammern, Schrauben oder Aufkleben für einen Mehrfacheinsatz nicht praktikabel. Es wurde daher eine mechanische Fixierung der Plättchen realisiert (siehe Abbildung 3 - 2). Die Probenhalterung ist für Substrate einer Größe von 10 x 12 mm ausgelegt.

Als Substrat wurde zum einen ein möglichst inertes Material benötigt, damit die auftretenden Partikel nicht mit diesem reagieren und ihre Elementzusammensetzung ermittelt werden kann. Hierfür wurden thermisch oxidierte Silizium(Si)-Wafer aus der Halbleiterphysik verwendet, die sich auch für die Analyse im REM eignen. Der sich außen auf den Überhitzern bildende Belag wird eher als chemisch inert eingeschätzt. Aus den Ergebnissen des Partikeleinfangs auf oxidierten Si-Wafern können daher Rückschlüsse auf das Auftreffen der Partikel auf bereits gebildeten Belägen gezogen werden. Zum anderen wurde ein niedrig legierter Stahl als Substrat verwendet, um Initialreaktionen der Partikel mit den Überhitzern analysieren zu können. Damit die deponierten Partikel auf der Stahloberfläche untersucht werden können, muss diese möglichst glatt sein. Daher wurden die Stahlsubstrate geschliffen und poliert.

---

<sup>14</sup> Die Werkstoffzusammensetzung ist im Anhang A.1 tabelliert.

Der Sensor kann an vier Positionen mit Plättchen bestückt werden, um Unterschiede in der Partikeldeposition auf der An- und Abströmseite und evtl. den Seiten untersuchen zu können. Die Temperatur des Sensors wurde durch ein Thermoelement überwacht.

Der Sensor wurde auf den Sondenkörper montiert und in einem Hüllrohr in den Rauchgasstrom eingebracht. Nach dem Erreichen der gewünschten Temperatur wurde der Sensor aus dem Hüllrohr geschoben und so für eine entsprechende Zeit dem Rauchgasstrom ausgesetzt. Da die MVA im Unterdruck arbeitet, ist nicht zu erwarten, dass bereits auf der Sonde im Hüllrohr Partikel deponiert werden. Diese Annahme wurde in Null-Versuchen, das heißt Versuchen bei denen die Sonde im Hüllrohr verblieb, bestätigt.

Nach dem Partikeleinfang wurden die Substrate für den Transport nach Augsburg zur Vermeidung unerwünschter Reaktionen mit der Umgebung unter Luft- und Wasserausschluss verpackt und dort bis zur Analyse im Vakuum gelagert. Die Zeit zwischen Probenahme und Verpacken in der MVA lag in der Größenordnung von maximal 15 min, an der Universität Augsburg wurden alle Substrate in einem Zeitraum von drei Wochen analysiert.

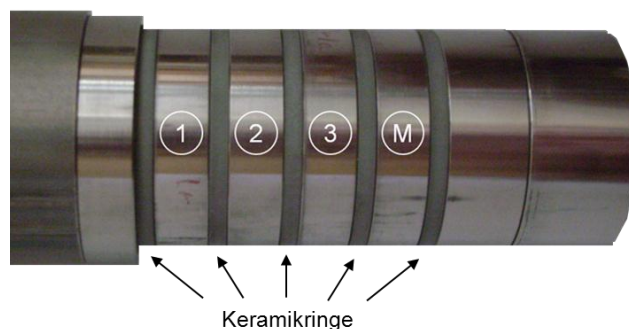


**Abbildung 3 - 2:** Sensor zum Einfang der Partikel aus dem Rauchgas; links: Zeichnung mit Substratplättchen (rot); rechts: Foto mit Substratplättchen

#### **Sensor für die elektrochemischen Messungen**

Der Sensor ist die Messeinheit der Sonde. Er wurde von B. Waldmann im Rahmen ihrer Dissertation an der Universität Augsburg entwickelt [Waldmann 2007 a]. Der Sensor wird über regelbare Druckluft gekühlt. Für die elektrochemischen Messungen wird ein Drei-Elektroden-Aufbau verwendet. Die Referenzelektrode besteht aus Inconel, das sich bei den gegebenen Bedingungen als hinreichend korrosionsbeständig erwiesen hat (siehe [Spiegel 2006]). Die Arbeits- und Gegenelektrode bestehen aus 16Mo3-Stahl, einer warmfesten Legierung, die typischerweise für die Wärmetauscher in MVA verwendet wird. Für den Test anderer Werkstoffe können die Elektrodenmaterialien problemlos variiert werden. In Abbildung 3 - 3 ist der Aufbau des Sensors dargestellt. Für die Messung sind die drei Elektroden auf der Innenseite zweifach mit Stahlleitungen elektrisch kontaktiert und mit Keramikringen gegeneinander isoliert.

Die Geometrie des Sensors ist analog zu der der Überhitzer im GKS ausgeführt. Das heißt der Außendurchmesser beträgt ca. 44 mm. Die einzelnen Ringe haben eine Breite von ca. 10 mm. Somit beträgt die korrodierende Fläche der Arbeitselektrode 13,82 cm<sup>2</sup>. Die Temperatur des Sensors wird über Thermoelemente an zwei Positionen gemessen: Auf der Innenseite der Referenzelektrode und an der Spitze, dem sog. Hut. Die Temperatur wird standardmäßig analog zu den Überhitzern im GKS auf 430 °C eingestellt und kann variiert werden. Geregelt wird hierbei auf das Thermoelement an der Referenzelektrode. Zur Kalibrierung der KLVs auf die Abzehrrate ist ein weiterer Ring aus 16Mo3-Stahl auf dem Sensor angebracht: der Massenverlustring, dessen Gewicht vor und nach der Messung bestimmt wird. Dazu werden nach der Messung alle Beläge und Korrosionsprodukte mithilfe einer Stahlbürste vorsichtig entfernt.



**Abbildung 3 - 3:** Aufbau des Sensors mit Gegenelektrode (1), Referenzelektrode (2), Arbeitselektrode (3) und Massenverlustring (M), nach [Cormoran 2011]

### 3.1.2 Partikeleinfang

#### Größenverteilung der Partikel

Zur quantitativen Analyse der Partikelgrößen wurden die Partikel auf den inerten oxidierten Si-Wafern bei verschiedenen Vergrößerungen im REM vermessen und die Anzahl der Partikel in Abhängigkeit von der Größe mittels des Programms ImageJ [ImageJ 2008] ermittelt. Pro Vergrößerung wurden zur statistischen Absicherung die Partikel an drei verschiedenen Stellen pro Substrat mikroskopiert und gezählt. Die Einteilung der Größenklassen erfolgt logarithmisch über den Durchmesser  $d$  der Partikel. Die Klassenbreite  $h$  wird nach der Formel von Freedman et al. [Freedmann 1981] berechnet:

$$h = \frac{2(Q_3 - Q_1)}{n^{1/3}} \quad (3 - 1)$$

Q: Quartil,  $n$ : Anzahl der Messungen.

Relevant für die Korrosion ist nicht die Anzahl, sondern das Volumen der Partikel pro Größenklasse, bzw. die Menge an Cl, die in den Partikeln enthalten ist. Zur Berechnung des Volumens wurde für die Partikel mit  $d \leq 0,5 \mu\text{m}$  eine Kugelform, für die mit



0,5  $\mu\text{m}$  <  $d$  < 3,5  $\mu\text{m}$  eine Zylinderform mit einer Höhe von 0,5  $\mu\text{m}$  und für die Partikel mit  $d \geq 3,5 \mu\text{m}$  wiederum eine Kugelform angenommen. Diese Einteilung ergibt sich aus den im REM beobachteten Geometrien der deponierten Partikel.

Die mittlere Höhe der Partikel im Bereich 0,5  $\mu\text{m}$  <  $d$  < 3,5  $\mu\text{m}$  wurde über die Variation der Beschleunigungsspannungen der Primärelektronen am REM abgeschätzt. Das Verfahren ist im Anhang A.3 beschrieben. Es ergibt sich eine Höhe von ca. 500 nm.

Zur Darstellung der Partikelgrößenverteilung in der Auswertung wird auf der x-Achse jeweils das geometrische Mittel einer Klasse und auf der y-Achse das Volumen der Partikel  $V_P$  aufgetragen. Das Volumen berechnet sich aus der Anzahl  $n_K$  der Partikel einer Klasse, multipliziert mit dem mittleren Volumen einer Klasse  $V_K$  und wird auf die Klassenbreite, eine Fläche  $F$  von 1  $\text{m}^2$ , die Strömungsgeschwindigkeit  $v_s$  und die Verweilzeit  $t$  normiert, so dass sich für die y-Achse die Einheit  $\text{mm}^3/(\mu\text{m} \cdot \text{m}^3)$  ergibt:

$$V_P = \frac{n_K \cdot V_K}{h \cdot F \cdot v_s \cdot t} \quad (3 - 2)$$

Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung der Messwerte an verschiedenen Stellen auf einem Substrat vom Mittelwert.

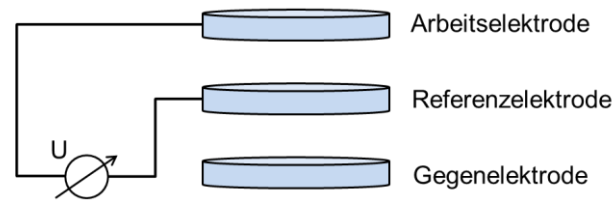
### 3.1.3 Elektrochemische Messungen

#### Korrosionsleitwert und Korrosionspotential

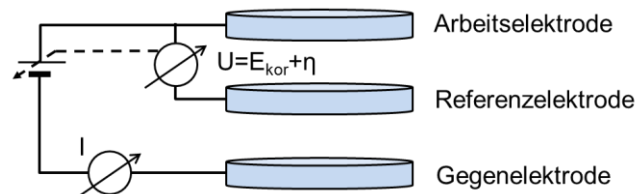
Standardmäßig wird mit dem Sensor abwechselnd das freie Korrosionspotential  $E_{\text{kor}}$  und der K LW gemessen. Beide Messungen erfolgen mit einem Potentiostaten des Typs PGU 10V-100mA-OEM des Ingenieurbüros P. Schrems.

$E_{\text{kor}}$  wird mit einer hochohmigen Spannungsmessung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode ermittelt (siehe Abbildung 3 - 4).

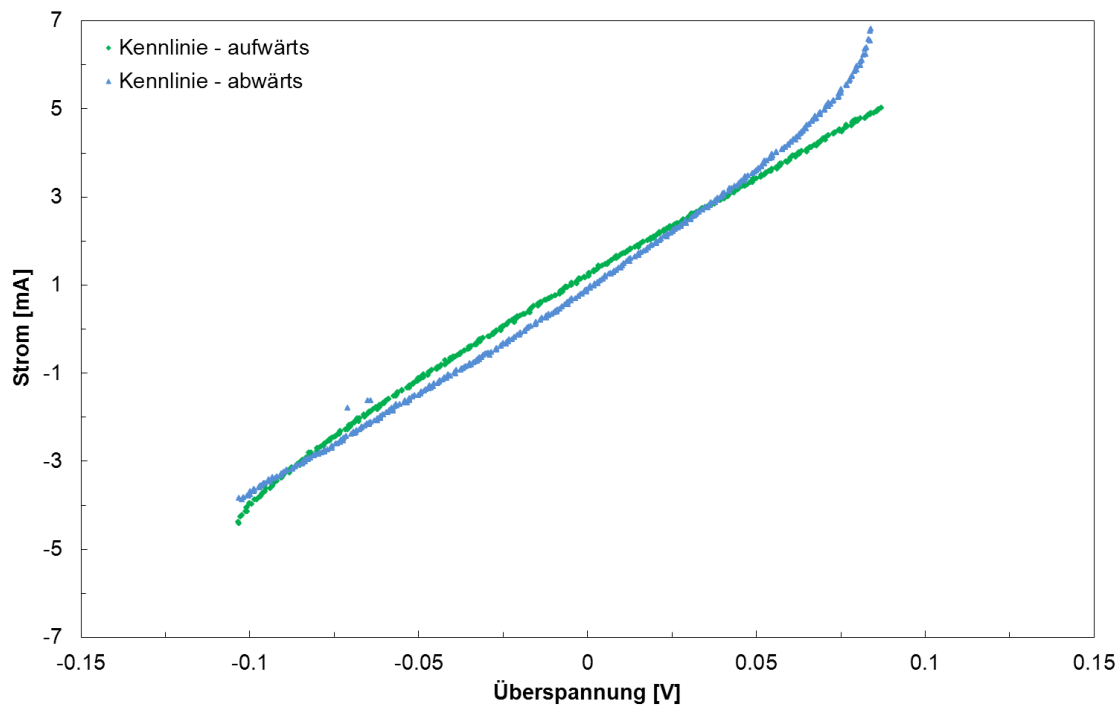
Zur Bestimmung des K LWs wird eine Strom-Spannungs-Kennlinie gemessen. Das heißt man bringt das System durch Anlegen einer geringen Überspannung  $\eta$  leicht aus dem Gleichgewicht (vgl. auch Kapitel 2.2.3) und misst den Strom  $I$ , der dann zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließt. Die Regelung der angelegten Überspannung erfolgt über die Messung der Spannung  $U$  zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode (vgl. Abbildung 3 - 5). Die Überspannung beträgt  $\pm 100 \text{ mV}$  bei einer Geschwindigkeit von 2  $\text{mV/s}$ . Eine charakteristische  $I$ - $U$ -Kennlinie ist in Abbildung 3 - 6 zu sehen. Die Kennlinien werden von oben nach unten, das heißt von +100  $\text{mV}$  nach -100  $\text{mV}$ , und dann von unten nach oben vermessen und der K LW aus beiden Messungen gemittelt.



**Abbildung 3 - 4:** Schaltung zur Messung des freien Korrosionspotentials



**Abbildung 3 - 5:** Schaltung zur Messung der  $I$ - $U$ -Kennlinie; gestrichelte Linie: Regelung der angelegten Spannung durch die Messung von  $U$  zwischen Arbeits- und Referenzelektrode



**Abbildung 3 - 6:**  $I$ - $U$ -Kennlinie zur Ermittlung des KLV

Da bei der Sonde die ringförmige Geometrie der Elektroden und die Komplexität der Elektrolytschichten zu beachten ist, muss die Messung zur Ermittlung einer quantitativen Abzehrung kalibriert werden. Über den Massenverlustring wird der tatsächliche Materialabtrag nach der Messung bestimmt. Aus der Abzehrung am Materialverlust  $g$  dieses Rings in mm und dem über die gesamte Messzeit integrierten KLV  $L_p$  (siehe Gleichung (3 - 3)) erhält man einen Kalibrationsfaktor  $b$  (siehe Gleichung (3 - 4)). Um die tatsächliche Abzehrung  $k$  in mm/h während der Messung zu bestimmen, wird der

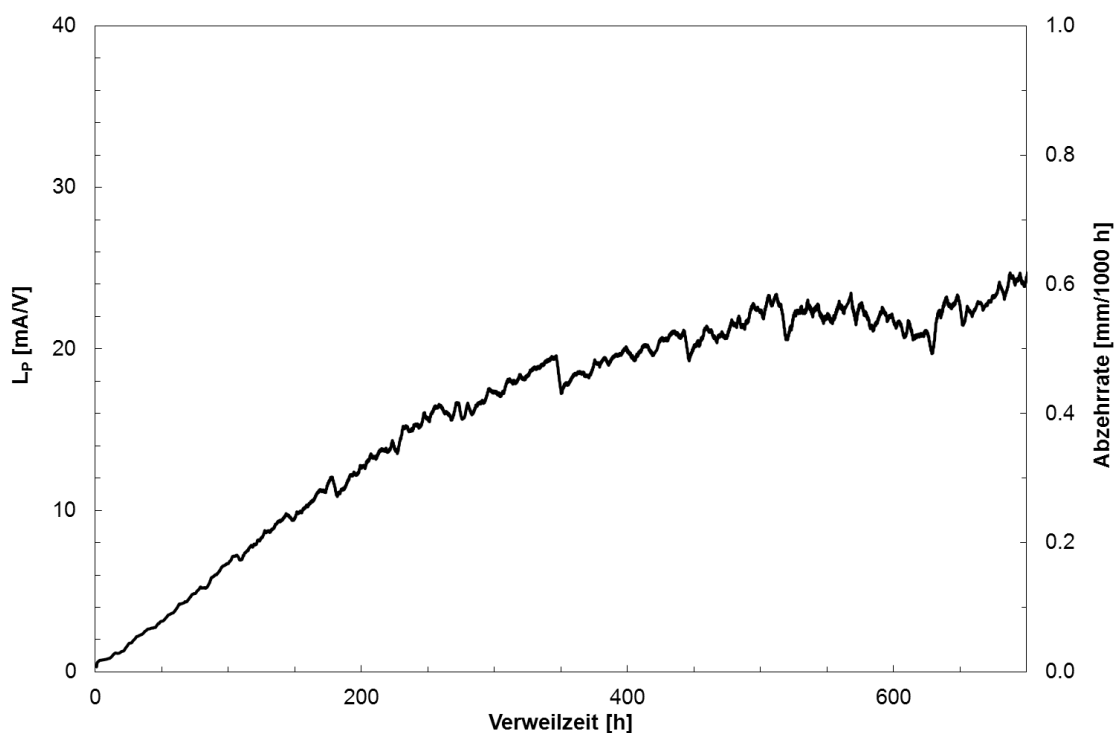
zeitabhängige KLV  $I_P(t)$  mit  $b$  multipliziert (siehe Gleichung (3 - 5)). Die Abzehraten werden in dieser Arbeit in mm/1000 h angegeben.

$$L_P = \int I_P(t) \cdot dt \quad (3 - 3)$$

$$b = \frac{g}{L_P} \quad (3 - 4)$$

$$k(t) = I_P(t) \cdot b \quad (3 - 5)$$

In Abbildung 3 - 7 ist eine Sondenmessung mit dem KLV auf der linken y-Achse und der Abzehrung auf der rechten y-Achse gezeigt.



**Abbildung 3 - 7:** KLV bzw. Abzehrung in Abhängigkeit von der Verweilzeit (KLV-Messung)

Aufgrund des notwendigen Aufbaus einer ionenleitenden Elektrolytschicht zu Beginn der Messung steigt der KLV langsam an, das heißt der Korrosionsangriff wird zu Beginn vermutlich unterschätzt. Da die tatsächliche Abzehrung erst nach der Messung über den Massenverlustring ermittelt werden kann, kann dieser Effekt auch durch den Kalibrationsfaktor nicht ausgeglichen werden. Der Kalibrationsfaktor kann nur integral über die gesamte Messzeit bestimmt werden. Es stellt sich somit die Frage nach dem zeitlichen Zusammenhang zwischen Abzehrung am Massenverlustring und Verweilzeit der Sonde in der Anlage. Diese Thematik wird in Kapitel 4.2.2 untersucht.

### Impedanzspektroskopie

Die EIS wurden mit einem Potentiostaten des Typs PGU 10V-1A-IMP-S und der Software EcmWin [EcmWin 2009] des Ingenieurbüro Peter Schrems durchgeführt. Hierbei wird zunächst  $E_{kor}$  bestimmt und im Anschluss die Impedanz des Systems durch Anlegen einer Wechselspannung mit einer Amplitude von 30 - 40 mV um  $E_{kor}$  bestimmt. Die Frequenz wird in einem Bereich von  $10^{-2}$  bis  $10^4$  Hz variiert.

Die mathematische Modellierung der Messdaten erfolgte mit der Software Z-View [Z-View 2010]. Nach der Complex Nonlinear Squares (CNLS) Methode werden dabei vorgegebenen Startwerte variiert, bis die Summe aller Abweichungsquadrate zwischen gemessenen und den berechneten Daten minimal ist.

#### 3.1.4 Analyse der Korrosionsprodukte und Beläge

Neben den elektrochemischen Online-Messungen können mit der Sonde auch unabhängig von Revisionen Belagsproben aus der MVA entnommen werden. Die Korrosionsprodukte und zum Teil die Beläge wurden an der Universität Augsburg nach Beendigung der elektrochemischen Messungen mithilfe eines REM vom Typ Leo Gemini 982 mit EDX auf ihre Elementzusammensetzung hin untersucht. Es wird zwischen der vom Rauchgas angeströmten Seite (Anströmseite) und der abgewandten (Abströmseite) unterschieden. Auf der Anströmseite bilden sich typischerweise bartartige Strukturen aus (vgl. Abbildung 3 - 8, links). Zur Analyse wurde der Querschnitt der Ringe präpariert (siehe Abbildung 3 - 8, rechts). Hierzu wurden nach dem Auseinanderbauen des Sensors die Korrosionsprodukte und Beläge außen mittels eines Teflonbandes fixiert und durch trockenes Schleifen mit Siliziumcarbid(SiC)-Schleifpapier bis zu einer Korngröße von 15  $\mu\text{m}$  (1200 FEPA Papier) eine plane Fläche präpariert. Die Schleifstäube wurden vorsichtig mit gasförmigen  $\text{N}_2$  entfernt. [Waldmann 2007 a] Bei der Präparation gelang es nicht immer den vollständigen Belag zu erhalten und zu analysieren.



**Abbildung 3 - 8:** links: Sensor nach Ausbau aus der MVA; rechts: präparierter Querschnitt

Bei der Analyse im REM mit EDX wird die Elementzusammensetzung der Proben bestimmt. Hierzu wird die Oberfläche mit einem Elektronenstrahl rasterartig gescannt. Die Eindringtiefe der Elektronen in die Probenoberfläche hängt von deren Primärenergie ab und beträgt typischerweise 1 - 4  $\mu\text{m}$ . Die laterale Auflösung bei der quantitativen Ele-

mentzusammensetzung hängt von der Energie des Primärelektronenstrahls und des Probenmaterials ab und liegt in der Größenordnung von 1 - 3  $\mu\text{m}$ . Durch Wechselwirkungen der Primärelektronen mit den Elektronen der Probenatome werden die Atome ionisiert, was zur Emission von für das jeweilige Element spezifischer Röntgenstrahlung führt. Durch Detektion und Analyse der Röntgenstrahlung erhält man das Röntgenspektrum der Probe und kann anhand der Intensität der charakteristischen Röntgenlinien der Elemente die Elementzusammensetzung der Probe bestimmen. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass sich die charakteristischen Linien einiger Elemente (z. B. S und Pb) überlagern und so die Zuordnung nicht immer eindeutig ist. Außerdem können die leichten Elemente (bis Beryllium (Be)) nicht detektiert werden.

Aus der quantitativen Elementzusammensetzung der Probe können über die Verhältnisse der Elemente zueinander Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung gezogen werden. Zur quantitativen Berechnung der Zusammensetzung müssen verschiedene Annahmen über die Probe gemacht werden, die von einer idealen Probe ausgehen, das heißt unter anderem eine leitfähige Oberfläche und homogene Zusammensetzung. Deswegen kann es bei nicht idealen Proben zu größeren Fehlern im Ergebnis kommen. Vor allem die Konzentration leichter Elemente wie Kohlenstoff (C) wird eher überschätzt.

O wird in Form von adsorbiertem  $\text{H}_2\text{O}$  aus der Umgebung wohl hauptsächlich bei der Präparation der Korrosionsprodukte und Beläge eingelagert. Dies wird vor allem in der  $\text{FeCl}_2$ -Schicht direkt am Stahl beobachtet, da diese stark hygroskopisch ist. Da Wasserstoff (H) im REM/EDX nicht detektiert werden kann, resultiert die Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  lediglich in einem erhöhten O-Gehalt.

Zur Darstellung der Elementzusammensetzung der Proben werden in dieser Arbeit vier verschiedene Varianten gewählt:

- Elementverteilung: Es wird die Häufigkeitsverteilung von relevanten Elementen im ausgewählten Bildbereich (Mapping) gezeigt, wobei für jedes Element ein einzelnes Bild erstellt wird. Ein hellerer Farbton (von dunkel über orange nach gelb) bedeutet dabei, dass das entsprechende Element an der Stelle in einer höheren Konzentration vorliegt.
- Elementverteilung-Überlagerung: Es wird die Verteilung mehrerer Elemente in einem ausgewählten Bildbereich gezeigt. Es können bis zu drei verschiedene Elemente farblich kodiert und überlagert dargestellt werden. Bei dieser Darstellung werden nur die relevanten Anionen und Kationen berücksichtigt. Aufgrund der Normierung der einzelnen Elemente auf ihre Intensitätsmaxima im ausgewählten Bereich sollten die Elementverteilungen als Überblick über die Zusammensetzung der Probe, aber nicht zur quantitativen Analyse herangezogen werden.
- Quantifizierung: Die quantitative Analyse aller nachweisbaren Elemente in einem ausgewählten Bereich wird gezeigt.

- Konzentrationsprofil: Die Verteilung der relevanten Anionen und Kationen vom Stahl nach außen zum Belag entlang einer Linie wird dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass es sich um lokal sehr eingeschränkte Bereiche handelt und somit die Messunsicherheit relativ groß ist.

## 3.2 Messpositionen in den Müllverbrennungsanlagen

### Überblick MVA

Der Großteil, der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen, wurde am GKS durchgeführt. Des Weiteren wurden an zwei Anlagen mit vergleichsweise niedrigerer Abzehrrate (Anlage 1 und 2) sowie einer mit höherer Abzehrrate (Anlage 3) Messungen vorgenommen. In Tabelle 3 - 1 sind die technischen Daten des GKS und der Anlagen 1 - 3 zusammengefasst.

Nach Angaben des Betreibers liegt die Abzehrrate im GKS an den Überhitzern im 3. Zug beim Einsatz von Schutzschalen im Bereich von ca. 0,25 mm/1000 h und ohne Schutzschalen bei ca. 0,5 - 1 mm/1000 h.

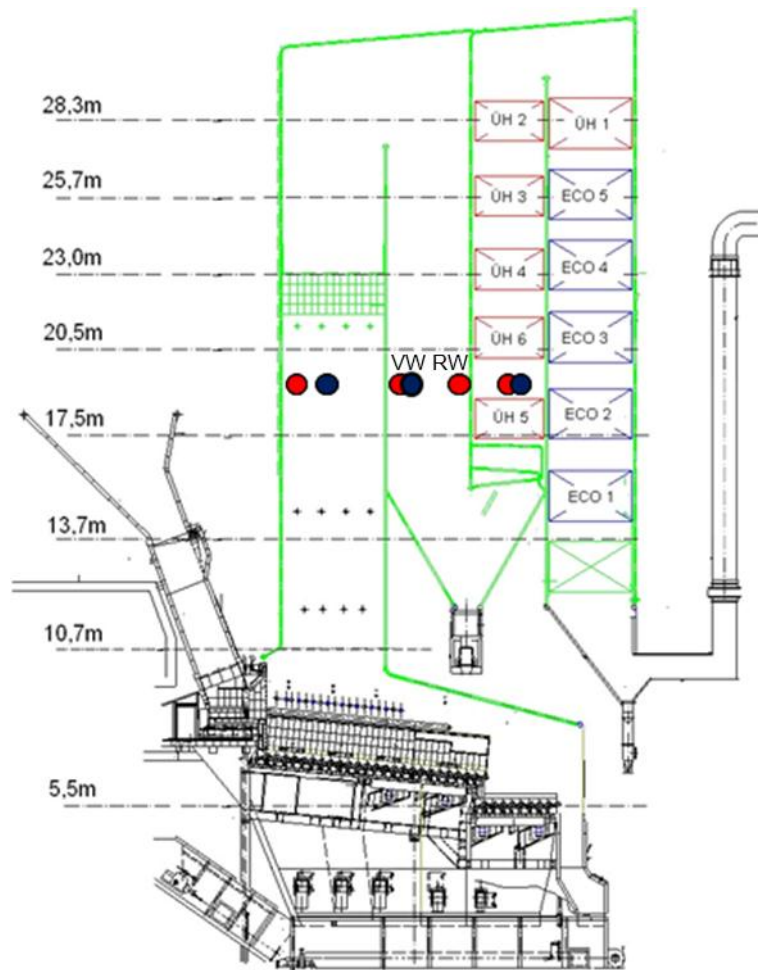
**Tabelle 3 - 1:** Technische Daten des GKS und der Anlagen 1 - 3, nach [Nordsieck 2008, Alonso-Herranz 2011]

			GKS	Anlage 1	Anlage 2	Anlage 3
Frischdampf	Druck	bar	65	40	50	42
	Temperatur	°C	435	400	400	380
Kessel	Bauweise		vertikal	vertikal	tail-end (horizontal)	vertikal
	Anzahl Züge		4	4	4	4
	Leerzüge		1	1	3	1
	Rost		Vorschubrost	Walzenrost	Rückschubrost	Rückschubrost
	Feuerung		Gegenstrom	Gleichstrom	Mittelstrom	Mittelstrom
Brennstoff	Durchsatz	t/h	8,0	16,6	7,0	10,0
	Zusammensetzung		Restabfall, Sperrmüll, Gewerbeabfall	Restabfall, Sperrmüll, Gewerbeabfall, Klärschlamm	Restabfall, Sperrmüll, Gewerbeabfall	Restabfall, Krankenhausmüll

### Messpositionen im GKS

Die Messpositionen für die elektrochemischen Messungen im GKS sind in den Kesselschnitt in Abbildung 3 - 9 eingezeichnet. Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Korrosionsangriffs von Rauchgastemperatur und Strömungsgeschwindigkeit wurde nicht nur im Bereich der Endüberhitzer (Überhitzer (ÜH) 5 und 6, im 3. Zug) gemessen, sondern auch im 1. und 2. Zug an verschiedenen Positionen. Alle Messpositionen liegen auf 17,5 m Höhe. Aufgrund von zeitweiligen Stillständen während der Revision wurde an zwei verschiedenen Linien (Linie 11 und 12) gemessen. Diese unterscheiden sich durch den Einbau einer Schadstofffalle im Übergang vom 2. zum 3. Zug.

Der Partikeleinfang wurde an den gleichen Messpositionen, und zwar an Linie 11 im 1. Zug, im 2. Zug an der Kesselzugrückwand (RW) und im 3. Zug durchgeführt.



**Abbildung 3 - 9:** Messpositionen im GKS an Linie 11 (rote Kreise) und an Line 12 (blaue Kreise), eingezeichnet in einen Kesselschnitt von Linie 11<sup>15</sup>

Die Rauchgastemperaturen und die Strömungsgeschwindigkeiten an den Messpositionen werden aus Computational Fluid Dynamics (CFD) Simulationen von Warnecke et al. [Warnecke 2010] und aus Messungen der Rauchgastemperatur von Nordsieck et al. [Nordsieck 2009 a] abgeschätzt (siehe Anhang A.4). In Tabelle 3 - 2 sind die Werte zusammengefasst.

Besonders im 2. Zug besteht ein großer Unterschied in der Strömungsgeschwindigkeit zwischen der Kesselzugvorderwand (VW) und der RW. Zur Ermittlung des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeit wurden daher im 2. Zug an diesen Positionen Messungen durchgeführt.

<sup>15</sup> Die Messpositionen im 2. Zug an der VW und im 3. Zug liegen an beiden Linien an der gleichen Stelle und sind nur zur Darstellung leicht gegeneinander verschoben.



**Tabelle 3 - 2:** Rauchgastemperatur und Strömungsgeschwindigkeit an den Messpositionen im GKS

Linie	Zug	Position	Rauchgas- temperatur [°C]	Strömungs- geschwindigkeit [m/s]
11	1	VW	970	6,5
	2	VW	600	0,5
		RW	710	9,5
	3	Mitte	530	2,5
12	1	Mitte	970	5,0
	3	Mitte	530	3,5

### Messpositionen an den Anlagen 1 bis 3

In Anlage 1 sind die Überhitzer und Economiser im 3. und 4. Zug angeordnet. Die Messpositionen der Sonde lagen hier an Linie 2 im 2. Zug bzw. im 3. Zug auf 25 m Höhe. Laut Betreiberangaben beträgt die Rauchgastemperatur dort 650 bzw. 580 °C.

In Anlage 2 sind die ersten drei Züge als Leerzüge ausgelegt. Die Überhitzer und Economiser befinden sich im 4. Zug. Es wurde im 3. Zug auf 8,20 m Höhe und im vierten Zug auf 12,80 m Höhe gemessen. Die Rauchgastemperaturen betragen laut Betreiber 650 bzw. 580 °C.

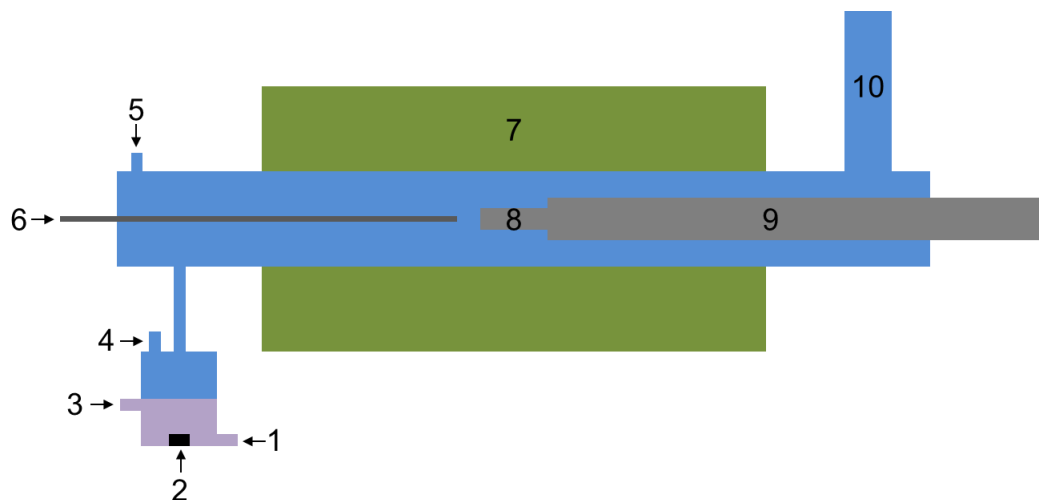
In Anlage 3 sind die Überhitzer im 2. von vier Vertikalzügen eingebaut. Die Messpositionen liegen „oben“ und „unten“ im 2. Zug bei ca. 850 bzw. 750 °C.

Für die Anlagen 1 - 3 liegen leider keine Angaben zu den Strömungsgeschwindigkeiten vor.

## 3.3 Labormessungen

### 3.3.1 Elektrochemische Messungen

Zusätzlich zu den Messungen in den MVA wurde im Labor an der Universität Augsburg im Rahmen einer Bachelorarbeit (siehe [Kmeth 2007]) ein Versuch aufgebaut, um elektrochemische Messungen unter besser kontrollierbaren Bedingungen durchführen zu können. Auch wenn hier die Verhältnisse vor allem im Hinblick auf die Strömungsgeschwindigkeit bzw. die Anströmung der Sonde im Vergleich zu MVA nicht ganz realitätsnah sind, ist es möglich, gezielt den Einfluss von einzelnen Parametern auf die Korrosion zu untersuchen. In Abbildung 3 - 10 ist der Aufbau dargestellt. Über einen Ultraschallvernebler wurde ein Aerosol aus  $\text{H}_2\text{O}$  und dem entsprechenden Chlorid ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) erzeugt, das mithilfe von Druckluft in einen Röhrenofen eingeleitet wurde. Mittig in dem Ofen befindet sich die Korrosionssonde, die in diesem Aufbau von der Sensor Spitze und nicht von der Seite her angeströmt wird.  $\text{SO}_2$  wird zur Sulfatierung der Chloride über eine Kapillare direkt vor der Sonde eingeleitet. Bei Laborversuchen von R. Kmeth [Kmeth 2007] hat sich gezeigt, dass  $\text{CaCl}_2$  sonst bereits während der Flugphase zur Sonde sulfatiert. Als Trägergas wurde aus technischen Gründen  $\text{N}_2$  verwendet.



**Abbildung 3 - 10:** Schematischer Aufbau des Laborversuchs zur elektrochemischen Messung, 1: Zu-  
lauf Salzlösung, 2: Vernebler, 3: Ablauf Salzlösung, 4: Zuleitung Druckluft, 5: Zulei-  
tung  $\text{N}_2$ , 6: Zuleitung  $\text{SO}_2$  über Kapillare, 7: Ofen, 8: Sensor, 9: Sondenkörper, 10:  
Abzug

Die Größe der Tropfen, die mit dem Ultraschallvernebler erzeugt werden, lässt sich über die empirische Gleichung von R.J. Lang [Lang 1962] ermitteln:

$$D = 0,34 \cdot \left( \frac{8 \cdot \pi \cdot \sigma}{\delta \cdot f^2} \right)^{1/3} \quad (3 - 6)$$

$D$  ist der Durchmesser der gebildeten Tropfen,  $\sigma$  die Oberflächenspannung,  $\delta$  die Dichte der Lösung und  $f$  die Anregungsfrequenz des Neblers.

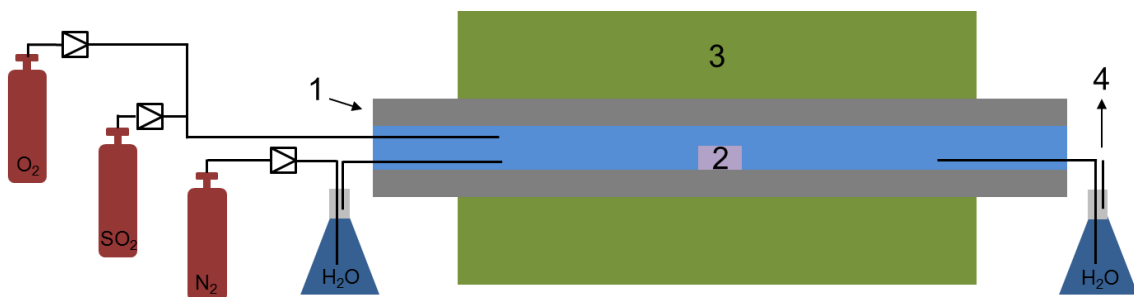
Setzt man für  $\sigma$  und  $\delta$  vereinfacht die Werte für Wasser bei 20 °C von  $72,8 \cdot 10^{-5}$  N/cm und  $1 \cdot 10^{-3}$  kg/m<sup>3</sup> ein, so ergibt sich mit der Frequenz des verwendeten Neblers von 1,7 MHz ein Tropfendurchmesser von ca. 2,9 µm. Hieraus kann über die Konzentration der Lösung die Größe der auf der Sonde auftreffenden trockenen Salzpartikel berechnet werden.

### 3.3.2 Sulfatierungskinetik der Partikel

Auch zur Untersuchung der Sulfatierungskinetik von NaCl wurde im Labor an der Universität Augsburg im Rahmen mehrerer Bachelorarbeiten (siehe [Stegmüller 2011, Bauer 2010]) ein Versuch aufgebaut. In Abbildung 3 - 11 ist der Versuchsaufbau schematisch skizziert. In einem Röhrenofen wird NaCl in einem Keramikschißchen einem Gasgemisch von 4,4 Vol% O<sub>2</sub>, 0,6% SO<sub>2</sub>, 74,3% N<sub>2</sub> und 20,7% H<sub>2</sub>O ausgesetzt. Der H<sub>2</sub>O-Anteil wird erreicht, indem N<sub>2</sub> durch eine heizbare Waschflasche geleitet wird. Die Bestimmung des H<sub>2</sub>O-Gehalts erfolgt gravimetrisch aus der Differenz des Gewichts der Flüssigkeit in der Waschflasche vor und nach den Versuchen.

Untersucht wird die Sulfatierung von NaCl-Partikeln mit einem Durchmesser von 20 - 80 µm bei den Temperaturen 600, 650, 700 und 750 °C.

Der Umsatz von NaCl zu Natriumsulfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) wird nach den Versuchen gravimetrisch über das Ausfällen von Bariumsulfat (Ba<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ermittelt.



**Abbildung 3 - 11:** Schematischer Aufbau des Laborversuchs zur Sulfatierungskinetik, 1: Quarzglasrohr, 2: Probe im Schiffschen, 3: Ofen, 4: Abzug



## 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 4.1 Partikeleinfang im GKS

Die Cl-haltigen Partikel im Rauchgas sind die Lieferanten des reaktiven Cl und somit die Hauptverursacher für die chlorkatalysierte aktive Oxidation in MVA. Die Zusammensetzung des Rauchgases und speziell die darin enthaltenen Partikel sind daher ein entscheidender Einflussfaktor auf die Korrosion in MVA, der z. B. von Deuerling [Deuerling 2009] untersucht wurde. Wesentlich ist allerdings welche Partikel tatsächlich aus dem Rauchgas auf den Überhitzern deponiert werden. Mit der Korrosionssonde wurden in dieser Arbeit Partikel aus dem Rauchgas auf Substraten eingefangen und ihre Morphologie, Elementzusammensetzung und Größenverteilung in Abhängigkeit der Parameter Rauchgastemperatur, Rohrwandtemperatur (Substrattemperatur), Verweilzeit und Substrattyp untersucht. Der Aufbau des Sensors und die Versuchsdurchführung sind in Kapitel 3.1.1 und 3.1.2 beschrieben.

Der Einfang der Partikel wurde im 1. Zug, im 2. Zug an der RW und im 3. Zug an der Linie 11 im GKS durchgeführt. Die Messpositionen sind in den Kesselschnitt des GKS in Abbildung 3 - 9 in Kapitel 3.2 eingezeichnet.

Als Standardtemperatur für die Substrate wurde die Oberflächentemperatur der Überhitzer von 430 °C gewählt. Unter der Annahme, dass die Abscheidewahrscheinlichkeit der Partikel nicht von der Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst wird, wurde die Verweilzeit der Substrate im Rauchgasstrom so gewählt, dass das Produkt aus Strömungsgeschwindigkeit und Verweilzeit in allen drei Zügen konstant war. Damit ist eine Vergleichbarkeit der Messungen vor allem in Hinblick auf die deponierten Mengen gewährleistet.

Im 3. Zug wurde die Sensortemperatur in je einem Versuch auf 200 °C abgesenkt bzw. auf 490 °C erhöht. Im 3. Zug wurde bei 430 °C zusätzlich zur Anströmseite die Deposition der Partikel auf der Abströmseite untersucht. Im 2. Zug wurde die Verweilzeit bei einem Versuch erhöht. Zur statistischen Absicherung der Ergebnisse wurden die Messungen bei 430 °C in allen drei Zügen zweimal durchgeführt. In Tabelle 4 - 1 sind die Messpositionen mit den entsprechenden Parametern aufgelistet.

**Tabelle 4 - 1:** Parameter Partikeleinfang

Zug	Position	Rauchgastemperatur [°C]	Strömungs- geschwindigkeit [m/s]	Verweilzeit [s]	Substrattemperatur [°C]
1	VW	970	6,5	8	430
2	RW	710	9,5	5	430
				16	
3	Mitte	530	2,5	20	430
					490
					200

### 4.1.1 Morphologie und Elementzusammensetzung auf inerten Substraten

#### Einfluss der Rauchgastemperatur auf die Deposition auf der Anströmseite

Zur Untersuchung des Einflusses der Rauchgastemperatur wurden Messungen im 1., 2. und 3. Zug, das heißt bei 970, 710 und 530 °C Rauchgastemperatur und bei 430 °C Rohrwandtemperatur durchgeführt.

In Abbildung 4 - 1 sind repräsentative Aufnahmen mit dem REM bei verschiedenen Vergrößerungen von Substraten auf der Anströmseite gezeigt. Die Aufnahmen 1b, 1c, 2b, 2c, 3b und 3c zeigen die Verteilung von kleinen Partikeln zwischen großen Partikeln außerhalb der dunklen Höfe<sup>16</sup>.

Die gefundenen Partikel lassen sich in große Partikel mit einem Durchmesser von 10 - 40 µm (siehe Abbildung 4 - 1, 2a und 3a) und kleine Partikel mit einem Durchmesser kleiner 3 µm (siehe Abbildung 4 - 1, 1b, 1c, 2b, 2c, 3b und 3c) einteilen. Entsprechend der Einteilung in der Literatur (siehe z. B. [Deuerling 2009]) handelt es sich bei den großen Partikeln um Primärpartikel, die aus dem Brennbett ausgetragen werden, und bei den kleinen um Sekundärpartikel, die sich aus den gasförmigen Bestandteilen des Rauchgases beim Abkühlen und entsprechender Übersättigung bilden.

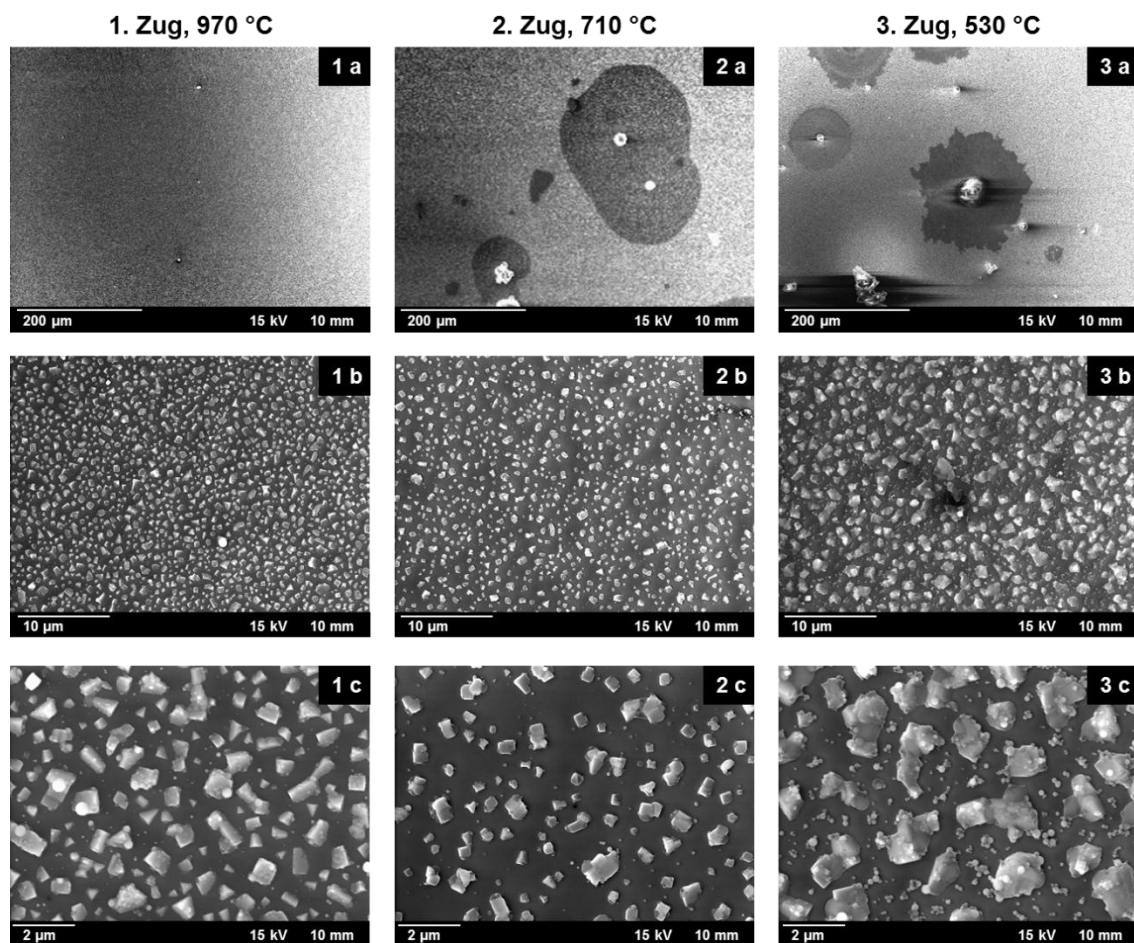
Primärpartikel werden im 1. Zug kaum deponiert (siehe Abbildung 4 - 1, 1a). Dies könnte entweder darauf zurückgeführt werden, dass sie sich erst später im Kessel bilden, sie einen sehr geringen Abscheidegrad besitzen oder ihre Haft Eigenschaften bei den hohen Rauchgastemperaturen vermindert sind.

Eine Bildung aus der Gasphase ist auszuschließen, da die Primärpartikel nach C.F. Deuerling [Deuerling 2009] (siehe auch Abbildung 2 - 20, Kapitel 2.3.2) zu einem großen Teil aus Si und Ca bestehen. CaO wird bei Temperaturen von ca. 1300 °C gebildet. Diese Partikel können somit nur als feste Partikel aus dem Brennbett ausgetragen werden.

<sup>16</sup> Die Bildung der Höfe um die großen Partikel wird weiter hinten diskutiert.

Würden aufgrund der Abscheidewahrscheinlichkeit im 1. Zug keine Primärpartikel deponiert werden, so sollten diese im 2. und 3. Zug auch nicht gefunden werden.

Die Hafteigenschaften der Primärpartikel können z. B. durch die Anlagerung von Chloriden wie NaCl, KCl und  $\text{CaCl}_2$  beeinflusst werden, die sich erst weiter hinten im Kessel bei niedrigeren Rauchgastemperaturen und entsprechender Übersättigung auf den Primärpartikeln abscheiden. Die Primärpartikel können dabei als Kondensationskeime für die Chloride fungieren und die Chloride eine Art Hülle bilden, die dann zu einer verbesserten Haftung der großen Partikel führt. Die Bildung von  $\text{CaCl}_2$  kann durch eine Reaktion des CaO mit HCl oder  $\text{Cl}_2$  aus der Gasphase erfolgen. Diese Reaktion findet bei Temperaturen ab 950 °C statt (siehe Kapitel 2.3.2), das heißt erst nach der Messstelle im 1. Zug.



**Abbildung 4 - 1:** REM-Aufnahmen der deponierten Partikel bei verschiedenen Rauchgastemperaturen auf der Anströmseite auf oxidierten Si-Wafern bei 430 °C Rohrwandtemperatur<sup>17</sup>, nach [Maisch 2011]

<sup>17</sup> Die Bilder 1b, 1c, 2b, 2c, 3b und 3c sind in Bereichen neben den Primärpartikeln und außerhalb der Höfe aufgenommen.

In der Umgebung der Primärpartikel werden dunklere Flächen gefunden (vgl. Abbildung 4 - 1, 2a und 3a), die einen Durchmesser von ca. 50 - 200  $\mu\text{m}$  aufweisen. Sie werden im Folgenden als Höfe bezeichnet.

Die Sekundärpartikel sind zwischen den Primärpartikeln und außerhalb der Höfe sehr homogen auf der Oberfläche verteilt (siehe Abbildung 4 - 1, 1b, 1c, 2b, 2c, 3b und 3c). Im 1. und 2. Zug ist die Größe der Teilchen relativ homogen, im 3. Zug werden Partikel im Bereich von 1 - 3  $\mu\text{m}$  aber auch deutlich kleinere Partikel gefunden. Im 2. Zug ist die Masse an deponierten Sekundärpartikeln im Vergleich zu den anderen Zügen weniger gut reproduzierbar (siehe dazu auch Kapitel 4.1.3).

Bei der Diskussion der Primärpartikel wurde erörtert, dass die Chloride im 1. Zug noch nicht gasförmig vorliegen. Hieraus kann gefolgert werden, dass die Chloride, die zur Bildung der Sekundärpartikel führen, im 1. Zug ebenfalls noch gasförmig sind und erst vom 1. zum 2. Zug aus der Gasphase auskondensieren, da für die homogene Keimbildung bei der Bildung der Sekundärpartikel eine vergleichsweise höhere Übersättigung notwendig ist (vgl. Kapitel 2.3.2, Abbildung 2 - 14). Die auf den Substraten im 1. Zug beobachteten Sekundärpartikel entstehen daher auf der im Vergleich zum Rauchgas kalten Substratoberfläche durch Auskondensieren aus der Gasphase.

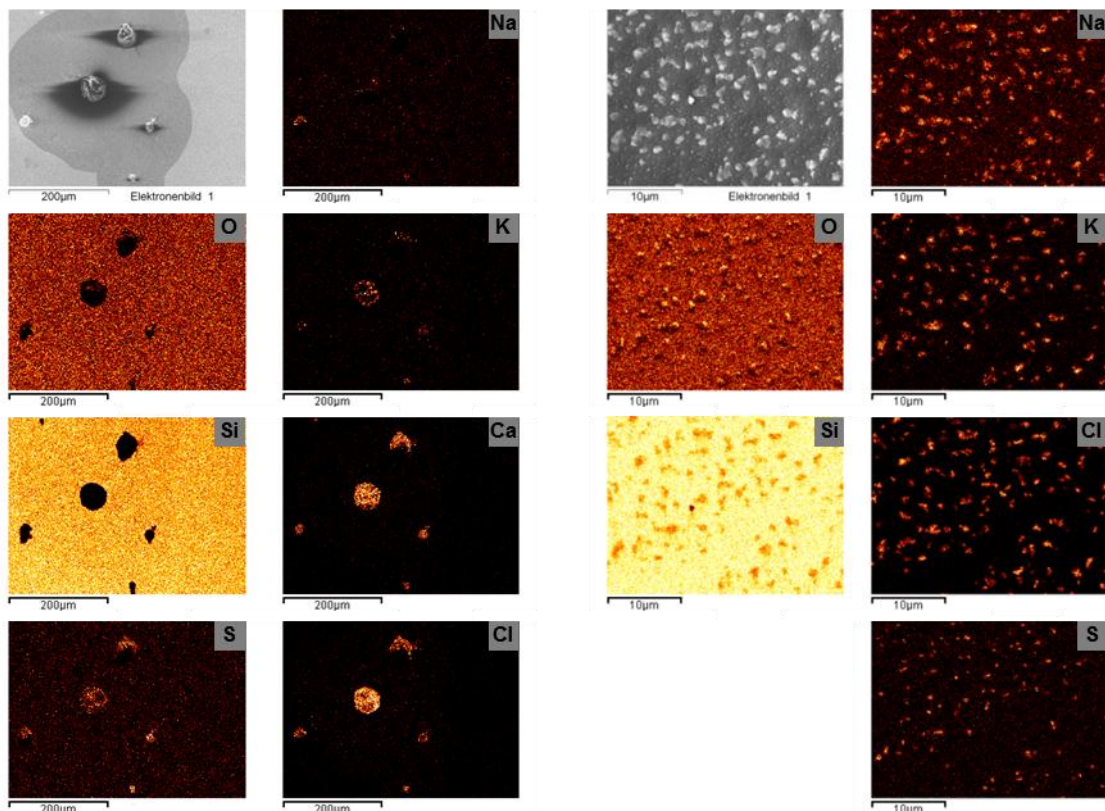
Die Verteilung der Sekundärpartikel im 3. Zug ist inhomogen, was auf unterschiedliche Wachstumsprozesse der Partikel hindeutet. Diese Prozesse können einerseits in der Flugphase der Partikel stattfinden. Zu einem früheren Zeitpunkt gebildete Sekundärpartikel könnten durch das Auskondensieren gasförmiger Chloride in der Flugphase vergleichsweise schneller wachsen als zu einem späteren Zeitpunkt gebildete. Andererseits könnten die Partikel analog zum 1. und 2. Zug zunächst eine homogene Größenverteilung aufweisen und es können nach der Deposition auf dem Substrat Wachstumsprozesse stattfinden. Entsprechend der Ostwald-Reifung sind geringfügig größere Sekundärpartikel dabei stabiler und wachsen auf Kosten der anderen. Welcher Mechanismus wahrscheinlicher ist, wird durch einen weiteren Versuch mit Variation der Verweilzeit in diesem Kapitel untersucht.

In Abbildung 4 - 2 ist die Elementzusammensetzung mittels EDX von Primär- und Sekundärpartikeln exemplarisch für den 2. bzw. 3. Zug gezeigt. In den anderen Zügen ist die Zusammensetzung ähnlich. Vor allem bei den kleinen Sekundärpartikeln kann über den Si- und O-Gehalt keine zuverlässige Aussage getroffen werden, da diese Elemente im Substrat enthalten sind. Der Primärelektronenstrahl des REM hat bei den entsprechenden Beschleunigungsspannungen eine Eindringtiefe im Bereich von ca. 2 - 4  $\mu\text{m}$ , das heißt die Substratelemente „scheinen“ von unten durch die Partikel durch.

Die Primärpartikel sind kugelförmig (siehe Abbildung 4 - 2, links). Der Eindruck, dass die Kugeln oben abgeflacht sind, ist, wie Kontrollmessungen bei kleinen Beschleunigungsspannungen gezeigt haben, durch Aufladungen im Mikroskop bedingt. Die Parti-



kel bestehen hauptsächlich aus Ca, O, Cl, S, K und Na. K und Na werden allerdings nur in geringem Maße auf den Partikeln gefunden. Entsprechend der Überlegungen in Kapitel 2.3.2 kann hieraus gefolgert werden, dass die Primärpartikel hauptsächlich aus CaO bestehen, das bei der Verbrennung gebildet wird. Nach Deuerling [Deuerling 2009] bestehen die Partikel  $> 20 \mu\text{m}$  zu einem großen Teil aus Si und Ca. Si wird beim Partikeleinfang nicht gefunden. Auf den Primärpartikeln kondensieren die Chloride hier vor allem KCl aus.  $\text{CaCl}_2$  kann durch eine teilweise Umbildung des CaO an der Partikeloberfläche bei Abkühlen des Partikels in der Flugphase entstehen. Der endliche S-Anteil weist auf eine beginnende Sulfatierung der Chloride hin.



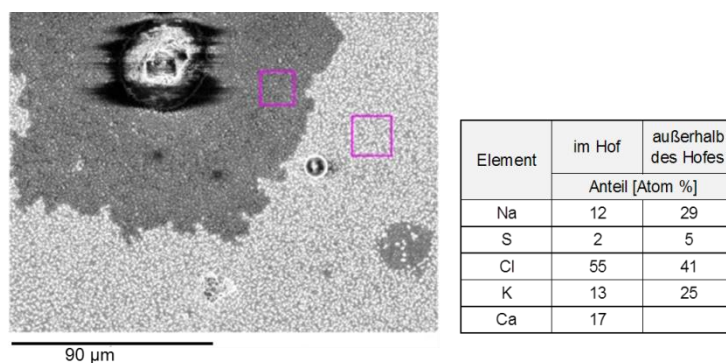
**Abbildung 4 - 2:** Elementverteilung von Primärpartikeln im 2. Zug (links) und Sekundärpartikeln im 3. Zug (rechts) bei 430 °C Rohrwandtemperatur deponiert auf oxidierten Si-Wafern

In Abbildung 4 - 3 sind die Anteile der Elemente in einem Hof um einen Primärpartikel und in einem Bereich außerhalb des Hofes quantifiziert. Die Substratelemente Si und O wurden bei der Analyse herausgerechnet, da sie wie oben beschrieben bei den dünnen Strukturen hauptsächlich vom Substrat herrühren. Dies führt aufgrund ihres hohen Anteils zu einer relativ hohen Ungenauigkeit im Bereich von 20 - 35%<sup>18</sup>. Ca wird nur in dem Hof gefunden, das heißt es steht höchstwahrscheinlich in Zusammenhang mit den

<sup>18</sup> Der Fehler wurde aus der Abweichung des Anionen- (Cl, O, S) zu Kationenverhältnisses (Na, K, Ca) unter der Annahme berechnet, dass als chemische Verbindungen NaCl, KCl,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CaSO}_4$  vorliegen.

großen Primärpartikeln. Aus einem Vergleich der Anionen und Kationen kann darauf geschlossen werden, dass der Hof aus  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  besteht. Es wird daher die Vermutung bestätigt, dass sich auf den Primärpartikeln mit sinkender Rauchgastemperatur und entsprechender Übersättigung eine Hülle aus Chloriden bildet. Diese benetzt beim Auftreffen auf dem Substrat dessen Oberfläche. Die Struktur der Höfe deutet darauf hin, dass die Hülle bei der Deposition noch zähflüssig ist. Denkbar ist, dass durch eine eutektische Schmelzpunktniedrigung einer Salzmischung von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{CaCl}_2$ , auch bei den Rauchgastemperaturen im 3. Zug eine schmelzflüssige Hülle vorliegt. Bei der hier vorliegenden Mischung von ca. 30%  $\text{NaCl}$ , 30%  $\text{KCl}$  und 40 %  $\text{CaCl}_2$  liegt der Schmelzpunkt im Bereich von ca. 600 °C und damit weit unterhalb des Schmelzpunktes von reinem  $\text{CaCl}_2$ , der bei 782 °C liegt. (siehe Kapitel 2.3.2, Abbildung 2 - 16). Unter Berücksichtigung der oben beschriebenen hohen Messungenauigkeit liegt die Schmelztemperatur damit im Bereich der Rauchgastemperatur im 3. Zug bei rund 530 °C.

Ca wird in dem Bereich außerhalb des Hofes nicht gefunden. Dies deutet darauf hin, dass  $\text{CaCl}_2$  durch die Umbildung von  $\text{CaO}$  wie oben beschrieben gebildet wird, und nicht wie  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  aus der Gasphase auskondensiert. Grund hierfür ist, dass im Brennbett eher  $\text{CaO}$  als  $\text{CaCl}_2$  gebildet wird (vgl. Kapitel 2.3.2.). Die Umbildung von  $\text{CaO}$  zu  $\text{CaCl}_2$  ist auch in den Messungen von Deuring erkennbar. In Kapitel 2.3.2, Abbildung 2 - 20 zeigt sich eine Zunahme des Cl-Gehaltes vom 1 über den 2. zum 3. Zug und eine leichte Abnahme des Na und K-Gehalts. Die Zunahme des Cl kann somit nicht über die Bildung von  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  aber über die Umbildung von  $\text{CaO}$  zu  $\text{CaCl}_2$  erklärt werden.

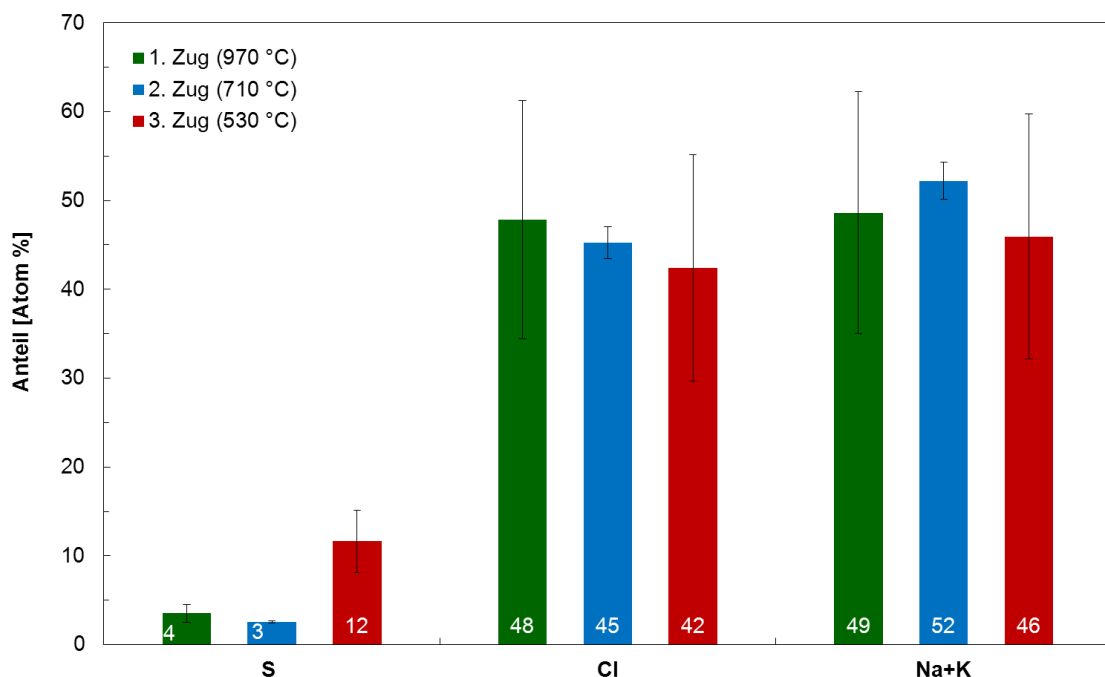


**Abbildung 4 - 3:** EDX-Analyse-Quantifizierung: Elemente im Hof um ein deponiertes Primärpartikel und außerhalb der Hofes (Sekundärpartikel)

Die Sekundärpartikel bestehen aus  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  (siehe Abbildung 4 - 2, rechts) mit einem geringen Anteil an S, was auf eine beginnende, aber geringe Sulfatierung hinweist. Zum Teil werden im 3. Zug auch Verarmungsbereiche von Sekundärpartikeln gefunden, die für eine Mobilität ihrer Bestandteile bzw. für ein Zusammenwachsen nach der Deposition auf dem Substrat sprechen.

Abbildung 4 - 4 zeigt die Elementzusammensetzung der Sekundärpartikel im 1., 2. und 3. Zug. Die Anteile der Substratelemente Si und O wurden herausgerechnet, was aufgrund des hohen Anteils der beiden Elemente zu einer relativ großen Ungenauigkeit der übrigen Elemente im Bereich von 4 - 30%<sup>19</sup> führt.

Die Zusammensetzung der Partikel im 1. und 2. Zug ist im Rahmen der Messungenauigkeit gleich. Im 3. Zug wird im Vergleich zum 1. und 2. Zug mehr S gefunden, die Anteile der übrigen Elemente sind im Rahmen der Messungenauigkeit gleich. Dies lässt auf eine zunehmende Sulfatierung der Chloride im Rauchgas vom 2. zum 3. Zug schließen. Das Verhältnis von S/Cl beträgt im 3. Zug  $0,29 \pm 0,11$  und stimmt im Rahmen der Messungenauigkeit mit dem in Kapitel 2.3.1 aufgeführten Wert von 0,2 für das S/Cl-Verhältnis im Rauchgas von MVA überein. Hieraus kann gefolgert werden, dass bei den kurzen Verweilzeiten für den Partikeleinfang die chemische Zusammensetzung der Sekundärpartikel im Rauchgas abgebildet wird und kaum Sulfatierung nach der Deposition stattfindet. Der insgesamt hohe Cl-Gehalt bzw. der geringe Sulfatierungsgrad von 36% im 3. Zug der Sekundärpartikel bestätigt, dass die Sulfatierung der Partikel ein langsamer Prozess ist, der weniger in der Flugphase sondern eher nach der Deposition stattfindet, das heißt bei längeren Verweilzeiten. (siehe dazu auch Kapitel 4.5.2, siehe auch [Maisch 2011])



**Abbildung 4 - 4:** Vergleich der Elementzusammensetzung der deponierten Sekundärpartikel im 1., 2. und 3. Zug, nach [Maisch 2011]

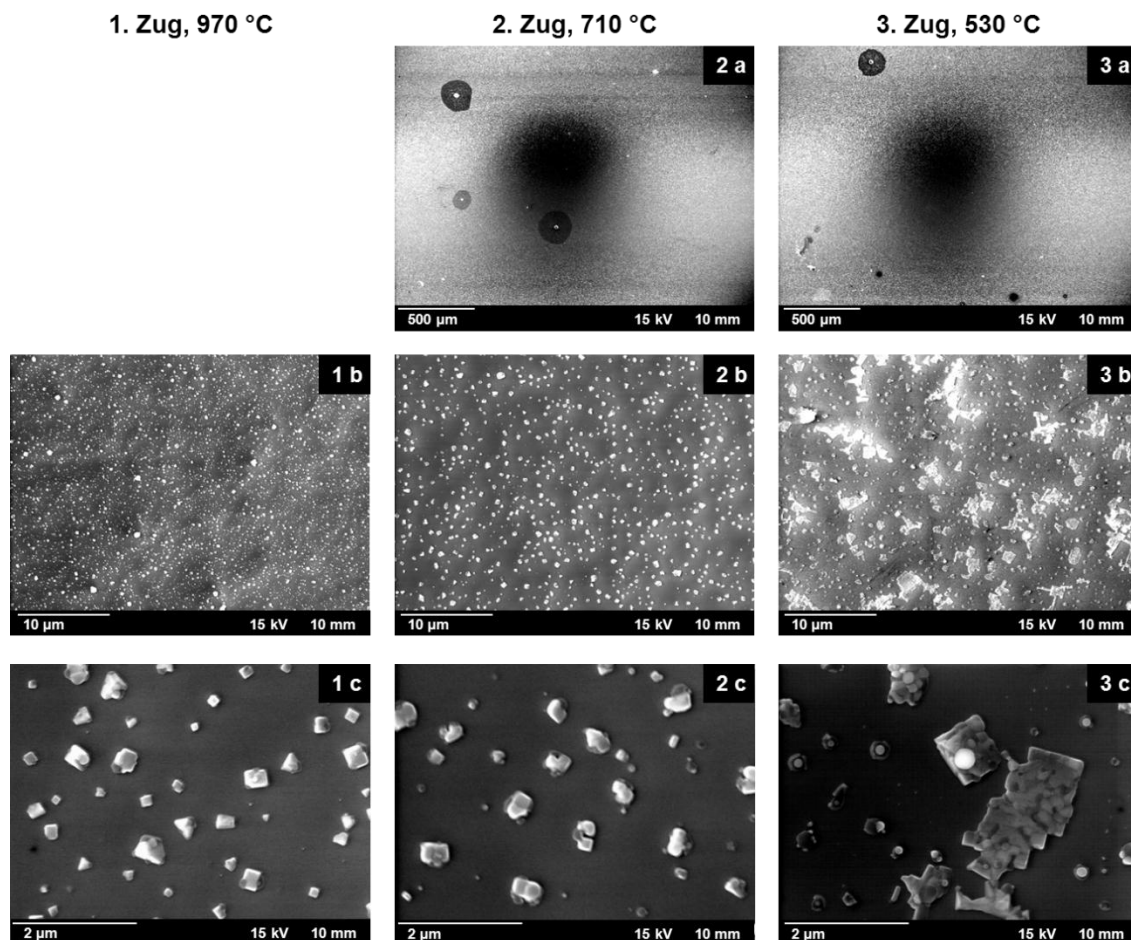
<sup>19</sup> Der Fehler wurde über die Abweichung des Anionen- (Cl, S) zu Kationenverhältnisses (Na, K), unter der Annahme berechnet, dass als chemische Verbindungen NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorliegen.

### Einfluss der Rauchgastemperatur auf die Deposition auf der Abströmseite

Der Einfluss der Rauchgastemperatur wurde auch auf der Abströmseite bei ca. 970, 710 und 530 °C, das heißt im 1., 2. und 3. Zug bei 430 °C Rohrwandtemperatur untersucht.

Auf der Abströmseite werden insgesamt weniger Primärpartikel deponiert (siehe Abbildung 4 - 5, 2a und 3a). Dies ist konsistent mit den Simulationen von Warnecke [Warnecke 2009] und ist dadurch zu erklären, dass die vergleichsweise großen Partikel aufgrund ihrer Trägheit der sich auf der Abströmseite verwirbelnden Strömung weniger folgen können und daher dort nicht deponiert werden.

Die Sekundärpartikel (siehe Abbildung 4 - 5, 1b, 1c, 2b, 2c, 3b und 3c) sind im 1. und 2. Zug wieder ähnlich und relativ homogen hinsichtlich ihrer Größe, im 3. Zug finden sich würfelförmige Strukturen, die auf ein „kristallines“ Wachstum von Alkalichloriden hindeuten. (siehe auch [Maisch 2011])



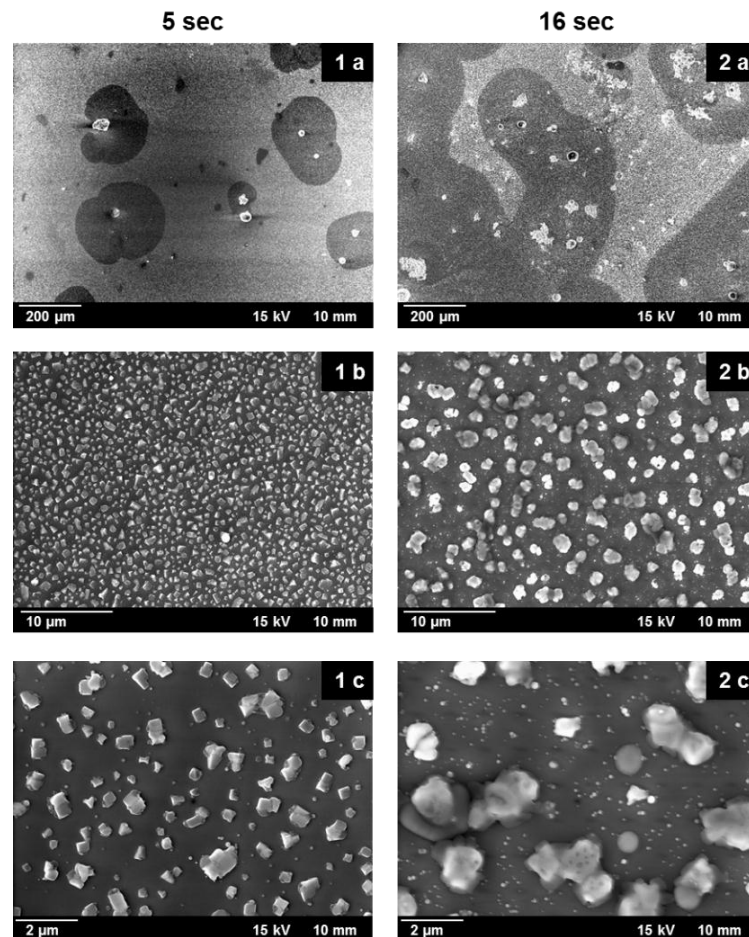
**Abbildung 4 - 5:** REM-Aufnahmen der deponierten Partikel bei verschiedenen Rauchgastemperaturen auf der Abströmseite auf oxidierten Si-Wafern bei 430 °C Rohrwandtemperatur, nach [Maisch 2011]

### **Einfluss der Verweilzeit auf die Deposition auf der Anströmseite**

Es wurde eine Vergrößerung der Sekundärpartikel im 3. Zug beobachtet. Diese kann prinzipiell in der Flugphase der Partikel vom 2. zum 3. Zug oder nach der Deposition auf dem Substrat stattfinden. Im zweiten Fall sollte sie von der Verweilzeit der Substrate im Rauchgas abhängen. Daher wurde im 2. Zug bei 710°C Rauchgastemperatur ein Versuch mit 16 sec statt 5 sec Verweilzeit durchgeführt.

Es zeigt sich, dass mit zunehmender Verweilzeit mehr Primärpartikel deponiert werden und deren Höfe überlappen (siehe Abbildung 4 - 6, 1a und 1b).

Bei den Sekundärpartikeln ist mit zunehmender Verweilzeit eine stärkere Vergrößerung zu beobachten (siehe Abbildung 4 - 6, 1b, 1c, 2b, 2c). Daraus kann gefolgert werden, dass auf dem Substrat Wachstumsprozesse stattfinden, das heißt Bestandteile der Partikel nach dem Auftreffen noch mobil sind. (siehe auch [Maisch 2011])



**Abbildung 4 - 6:** REM-Aufnahmen der deponierten Partikel bei verschiedenen Verweilzeiten bei 710 °C Rauchgastemperatur im 2. Zug auf der Anströmseite auf oxidierten Si-Wafern bei 430 °C Rohrwandtemperatur, nach [Maisch 2011]

### **Einfluss der Rohrwandtemperatur auf die Deposition auf der Anströmseite**

Die beobachteten Wachstums- bzw. Vergrößerungsprozesse der deponierten Sekundärpartikel könnten von der Temperatur der Oberfläche beeinflusst werden. Um dies zu untersuchen wurde die Rohrwandtemperatur bei Versuchen im 3. Zug auf 200 °C abgesenkt bzw. auf 490 °C erhöht.

Bei 200 °C Rohrwandtemperatur werden nur sehr kleine Höfe um die Primärpartikel beobachtet (siehe Abbildung 4 - 7, 1a). Die EDX-Analyse (vgl. Abbildung 4 - 8, links) zeigt einen sehr schwach ausgeprägten Hof von einigen wenigen  $\mu\text{m}$ , im Vergleich zu 50 - 200  $\mu\text{m}$  bei 430 °C. Es wird hauptsächlich Ca und Cl und etwas Na, K und S gefunden.

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, das Fehlen der Höfe bei niedrigen Rohrwandtemperaturen zu erklären: Zum einen könnten die Höfe erst auf dem Substrat bei höheren Rohrwandtemperaturen, z. B. durch Anlagerung von Bestandteilen aus der Gasphase, in der Nähe der Primärpartikel gebildet werden. Dies würde jedoch nicht erklären, warum bei hohen Rauchgastemperaturen im 1. Zug und 430 °C Rohrwandtemperatur keine Primärpartikel und Höfe beobachtet werden (vgl. Abbildung 4 - 1, 1a). Zum anderen kann ein Auseinanderlaufen der Chloridhülle nach der Deposition, das zur Bildung der Höfe führt, von der Rohrwandtemperatur abhängen. Bei 200 °C wird dann, wie in den EDX-Analysen gezeigt, ein sehr kleiner Hof gebildet, da die Hülle auf der vergleichsweise kalten Rohrwandtemperatur schnell erstarrt. Bei höheren Rohrwandtemperaturen kann sich die Hülle durch Benetzung der Oberfläche weiter ausbreiten.

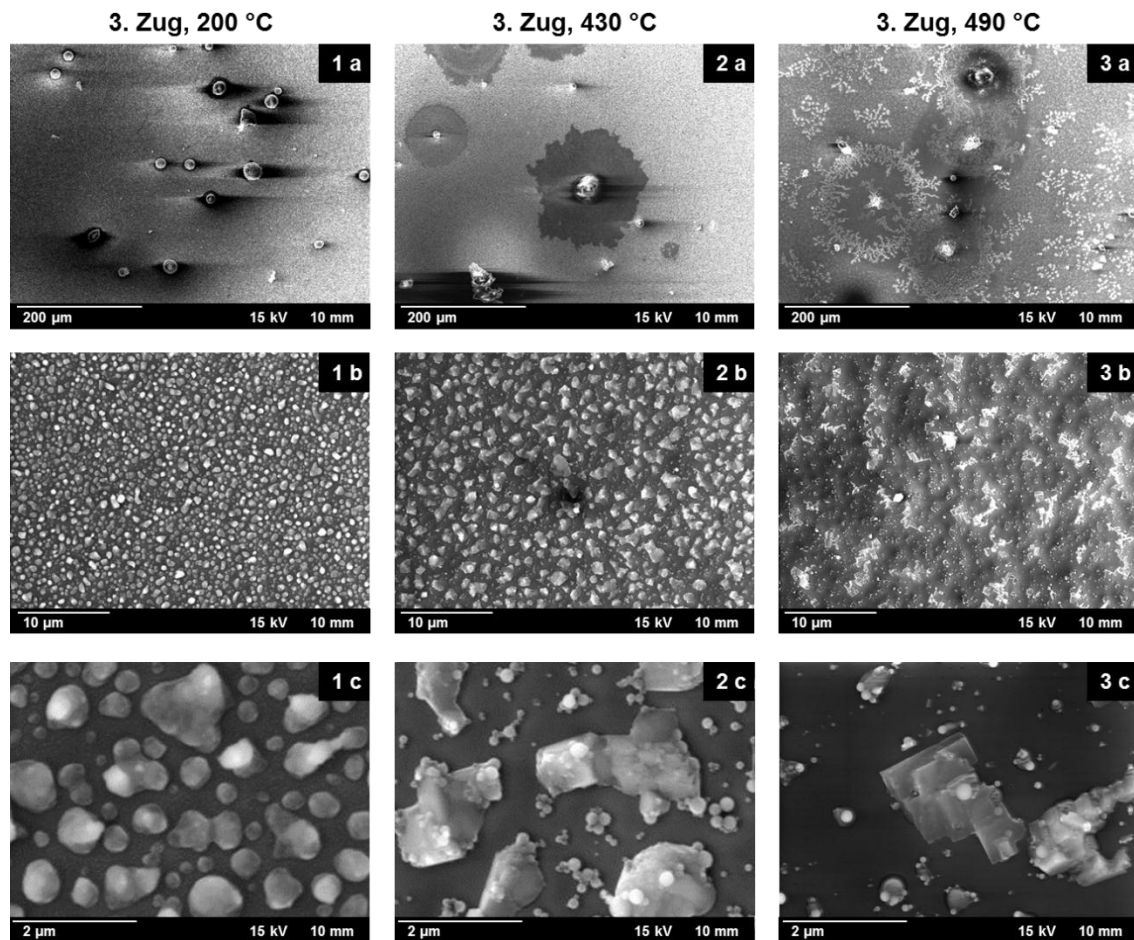
Bei 490 °C Rohrwandtemperatur (vgl. Abbildung 4 - 7, 3a) bilden sich an den Rändern der Höfe und auch außerhalb dendritische Strukturen. Diese bestehen hauptsächlich aus Na, K und Cl, den Bestandteilen der Sekundärpartikel, und zu einem geringen Anteil aus Ca und S (siehe Abbildung 4 - 8 rechts). Die Ränder der Hülle scheinen als Kondensationskeime für die gasförmigen Bestandteile der Sekundärpartikel zu fungieren.

Mit zunehmender Rohrwandtemperatur wird eine Vergrößerung bzw. ein Wachstum der Sekundärpartikel beobachtet (siehe Abbildung 4 - 7, 1b, 1c, 2b, 2c, 3b, 3c). Bei 490 °C Rohrwandtemperatur werden auch außerhalb der Höfe der Primärpartikel dendritische Strukturen gefunden. Dies kann auf ein Wachstum der Partikel über die Gasphase direkt über der Substratoberfläche hindeuten. Entsprechend der Ostwaldreifung ist hierbei der Dampfdruck über vergleichsweise kleinen Partikeln höher, was zu einer teilweisen Auflösung dieser Partikel und dem Wachstum größerer, stabilerer Partikel und Strukturen führt. Dieser Effekt ist bei höheren Rohrwandtemperaturen stärker ausgeprägt, so dass hier eine stärkere Umstrukturierung der Partikel als bei niedrigeren Substrattemperaturen stattfindet. Dies kann die bei 490 °C beobachteten dendritischen Strukturen erklären. Die zunehmende Vergrößerung der Sekundärpartikel bei

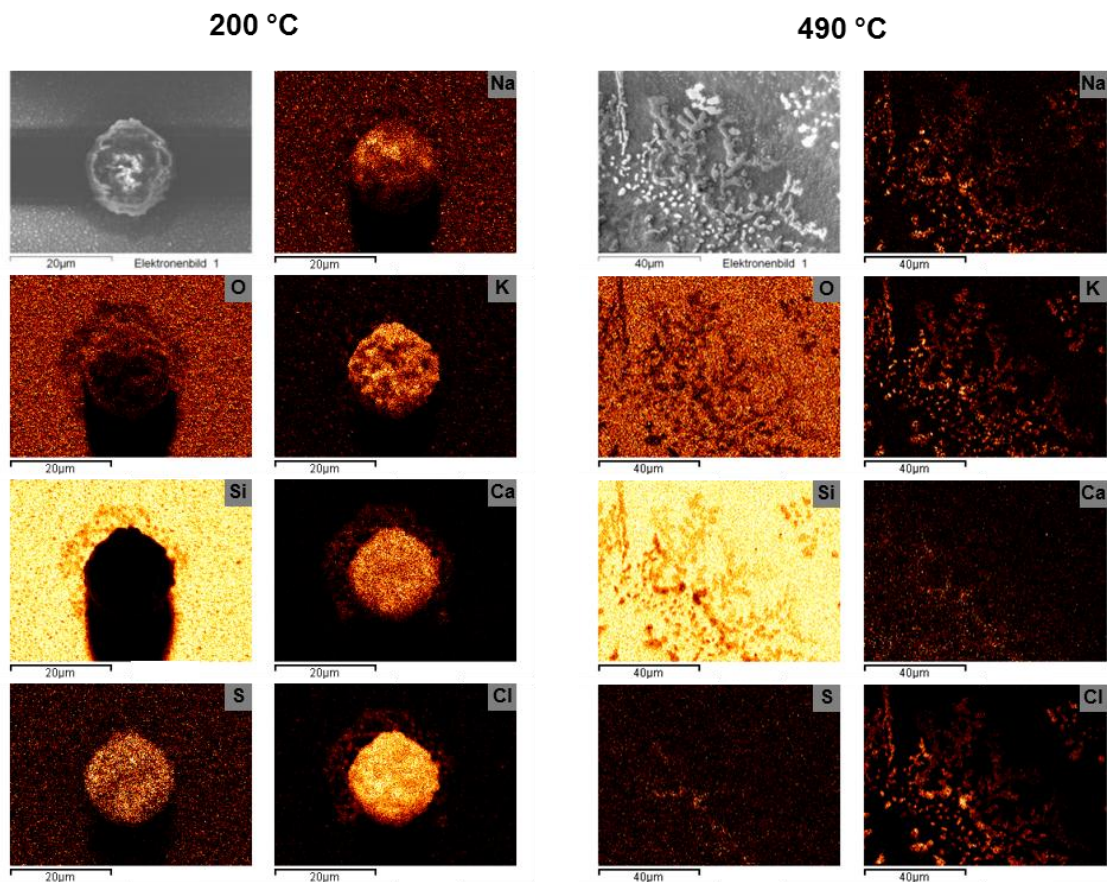


höherer Rohrwandtemperatur ist konsistent mit der beobachteten Vergrößerung bei längerer Verweilzeit.

Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass ein Gasphasentransport direkt über der Substratoberfläche stattfindet. (siehe auch [Maisch 2011])



**Abbildung 4 - 7:** REM-Aufnahmen der deponierten Partikel bei verschiedenen Rohrwandtemperaturen im 3. Zug auf der Anströmseite auf oxidierten Si-Wafern, nach [Maisch 2011]



**Abbildung 4 - 8:** Elementverteilung von deponierten Primärpartikeln bei 200 °C Rohrwandtemperatur (links) und dendritischen Strukturen bei 490 °C Rohrwandtemperatur (rechts) im 3. Zug auf oxidierten Si-Wafern

### 4.1.2 Morphologie auf Stahlsubstraten

#### Einfluss der Rauchgastemperatur auf die Deposition auf der Anströmseite

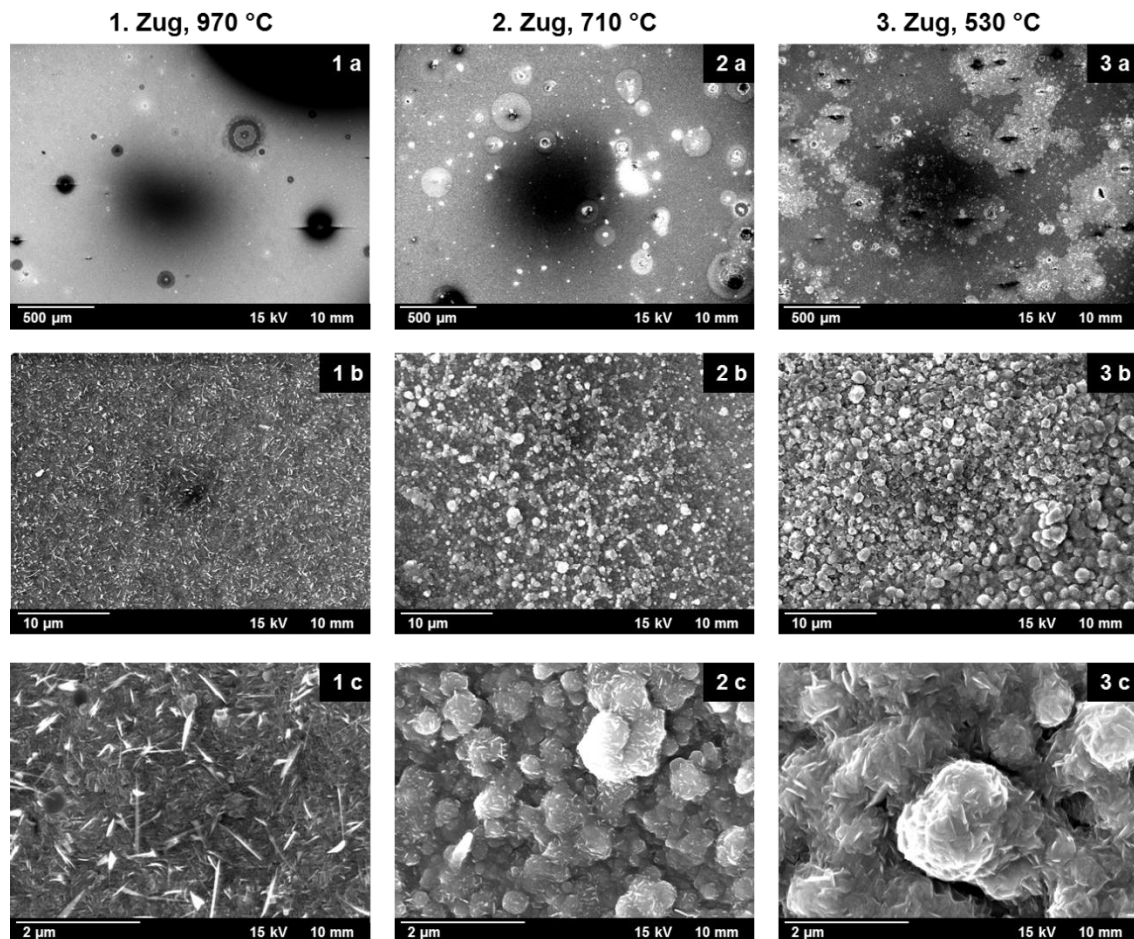
Beim Anfahren der MVA sind die Überhitzer für einen kurzen Zeitraum direkt dem Rauchgas ausgesetzt und die Partikel werden direkt auf dem Stahl deponiert. Um diese Initialkorrosion zu untersuchen, wurden Partikel auf Stahlsubstraten bei 430 °C Rohrwandtemperatur bei verschiedenen Rauchgastemperaturen von 970, 710 und 530 °C, das heißt im 1., 2., und 3. Zug eingefangen.

Analog zu den Versuchen mit inerten Substraten (vgl. Kapitel 4.1.1, Abbildung 4 - 1) werden im 1. Zug vergleichsweise weniger Primärpartikel gefunden (s. Abbildung 4 - 9, 1-3 a).

Die Sekundärpartikel haben im 1. Zug eine nadelförmige Struktur (Abbildung 4 - 9, 1c). Die Länge der Nadeln beträgt maximal ca. 1,5 µm. Vom 2. zum 3. Zug werden wachsende Kugeln mit nadelförmigen Strukturen an der Oberfläche beobachtet (Abbildung 4 - 9, 2c und 3c). Da die Nadeln nur bei den Stahlsubstraten beobachtet



werden, müssen sie aus einer Reaktion des Rauchgases mit dem Stahl resultieren. Leider sind sie für eine Elementanalyse zu klein. Eine mögliche Erklärung ist eine vergleichsweise schnellere Sulfatierung der abgeschiedenen Chloride auf der Stahloberfläche, die Eisenoxid katalytisch begünstigt [Schroer 2002]. Dies würde zu einer erhöhten Freisetzung von reaktivem Cl führen und die hohe Initialkorrosion erklären. (siehe auch [Maisch 2011])



**Abbildung 4 - 9:** REM-Aufnahmen der deponierten Partikel bei verschiedenen Rauchgastemperaturen auf der Anströmseite auf Stahlsubstraten bei 430 °C Rohrwandtemperatur, nach [Maisch 2011]

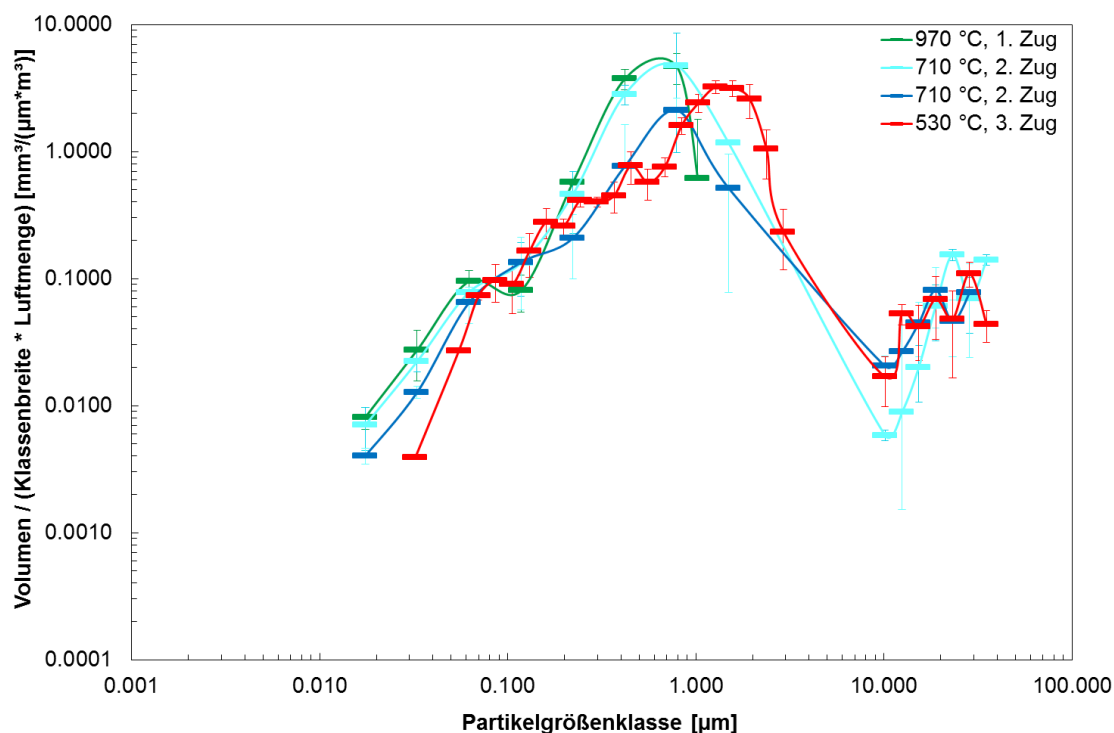
### 4.1.3 Partikelgrößenverteilung auf inerten Substraten

#### Einfluss der Rauchgastemperatur auf die Deposition auf der Anströmseite

Die Größenverteilung der Partikel in Abhängigkeit von der Rauchgastemperatur für die in Kapitel 4.1.1 gezeigten Versuche ist in Abbildung 4 - 10 dargestellt. Es ist das Volumen der Partikel normiert auf die Rauchgasmenge und die Klassenbreite in Abhängigkeit der Partikelgrößenklasse dargestellt. Das Vorgehen in Kapitel 3.1.2 beschrieben.

Für alle drei Rauchgastemperaturen wird ein Maximum der Sekundärpartikel im Bereich  $< 3 \mu\text{m}$  gefunden. Für den 1. und 2. Zug, das heißt  $T \geq 710^\circ\text{C}$ , liegt dieses bei ca.  $790 \text{ nm}$ . Im 3. Zug bei Temperaturen von  $530^\circ\text{C}$  verschiebt es sich entsprechend der in Kapitel 4.1.1 beobachteten Wachstums- und Vergrößerungsprozesse zu ca.  $1,6 \mu\text{m}$ . Die Primärpartikel finden sich in allen Zügen in einem Bereich von  $10 - 40 \mu\text{m}$ .

Für den 2. Zug sind die Resultate von zwei Versuchen (dunkelblaue und hellblaue Kurve) gezeigt. Die Lage des Maximums kann gut reproduziert werden. Die Höhe, das heißt das Volumen der Partikel, ist allerdings einer gewissen Streuung unterworfen. Diese Streuung wird besonders im 2. Zug beobachtet (siehe dazu auch den Unterpunkt „Abschätzung der deponierten Cl-Masse“ in diesem Kapitel, siehe auch [Maisch 2011]).



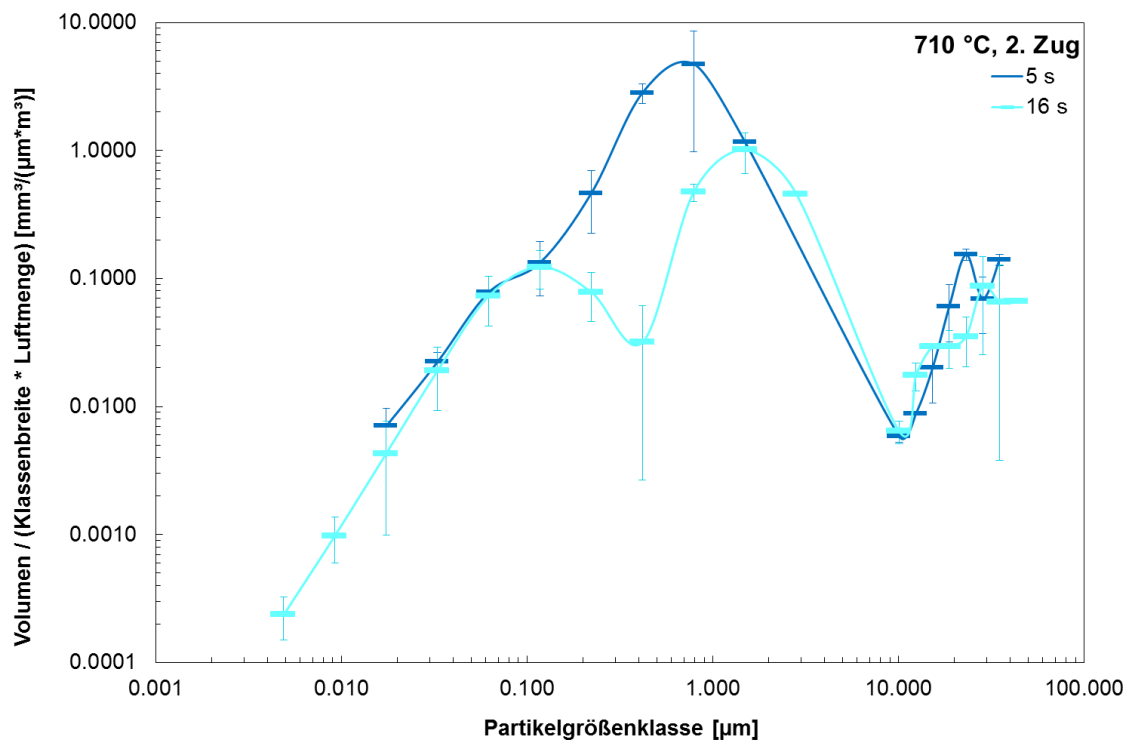
**Abbildung 4 - 10:** Größenverteilung<sup>20</sup> der deponierten Partikel bei 530, 710, 970 °C Rauchgastemperatur auf der Anströmseite bei  $430^\circ\text{C}$  Rohrwandtemperatur; für den 2. Zug sind die Ergebnisse von 2 Versuchen gezeigt, nach [Maisch 2011]

<sup>20</sup> Es sind für alle Messpunkte Fehlerbalken angegeben, einige sind jedoch zu klein, um dargestellt werden zu können.

### Einfluss der Verweilzeit auf die Deposition auf der Anströmseite

Die Größenverteilung der Partikel für zwei unterschiedliche Verweilzeiten für die in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Versuche ist in Abbildung 4 - 11 dargestellt. Die Messungen wurden im 2. Zug durchgeführt.

Bei 5 s Verweilzeit wird, wie im vorherigen Unterkapitel beschrieben, ein Maximum der Sekundärpartikel bei ca. 790  $\mu\text{m}$  gefunden. Bei der längeren Verweilzeit von 16 s werden stattdessen zwei Maxima, nämlich bei ca. 100 nm und 1,5  $\mu\text{m}$  gefunden. Dies wird auf die Vergrößerung der Partikel zurückgeführt. (siehe auch [Maisch 2011])

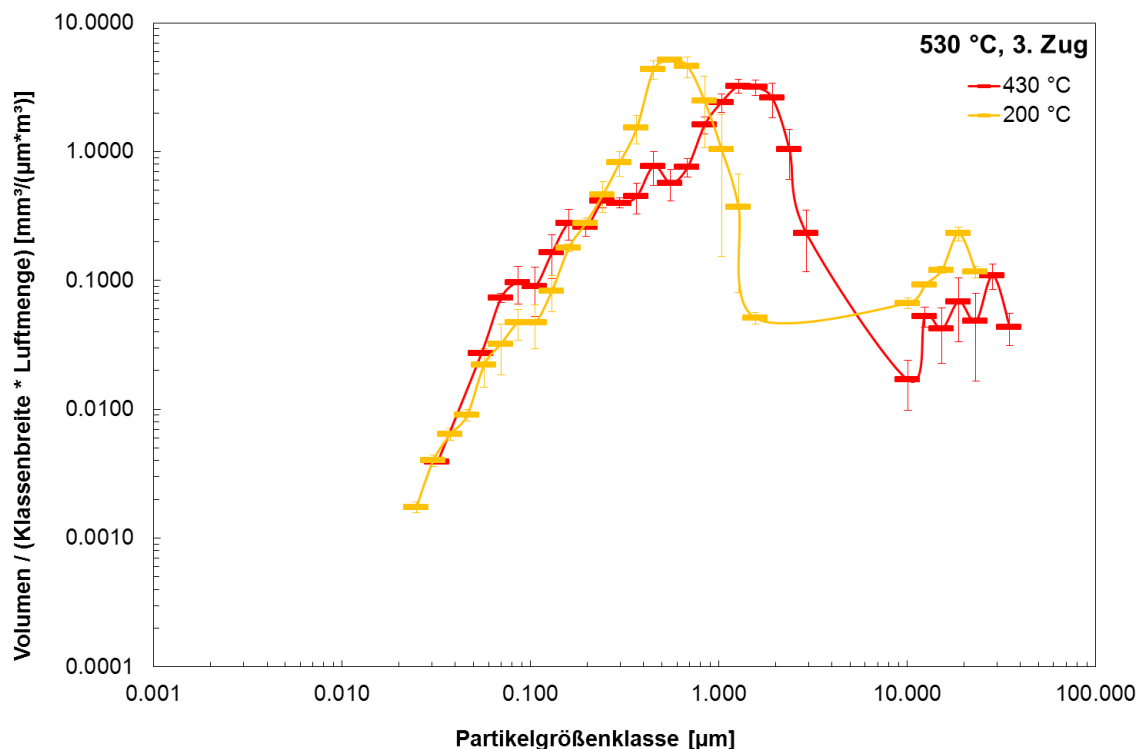


**Abbildung 4 - 11:** Größenverteilung der deponierten Partikel bei 5 sec und 16 sec Verweilzeit bei 710 °C Rauchgastemperatur im 2. Zug auf der Anströmseite bei 430 °C Rohrwandtemperatur, nach [Maisch 2011]

### Einfluss der Rohrwandtemperatur auf die Deposition auf der Anströmseite

Für die in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Versuche zur Variation der Rohrwandtemperatur konnten nur die Partikel bei Rohrwandtemperaturen von 200 °C und 430 °C hinsichtlich ihrer Größenverteilung analysiert werden. Bei 490 °C kann die Größe der einzelnen Partikel aufgrund der Vergrößerung bzw. der dendritischen Strukturen nicht mehr zuverlässig bestimmt werden.

Es zeigt sich, dass sich das Maximum der Sekundärpartikel von 560 nm bei 200 °C, bedingt durch die Vergrößerung, mit zunehmender Rohrwandtemperatur zu 1,6 µm bei 430 °C verschiebt (siehe Abbildung 4 - 12).



**Abbildung 4 - 12:** Größenverteilung der deponierten Partikel bei 200 und 430 °C Rohrwandtemperatur bei 530 °C Rauchgastemperatur im 3. Zug auf der Anströmseite, nach [Maisch 2011]

Von C. F. Deuerling (siehe Kapitel 2.3.2, Abbildung 2 - 19) wurde die Größenverteilung der Partikel im Rauchgas bestimmt. Es zeigte sich ein 1. Maximum im 3. Zug (bei 530 °C Rauchgastemperatur) bei 500 nm mit einer Masse<sup>21</sup> von ca. 0,7 g/m<sup>3</sup>. Die Position des Maximums des Partikeleinfangs bei 530 °C Rauchgastemperatur und bei 200 °C Rohrwandtemperatur ist somit gut mit diesen Analysen vergleichbar, sie stimmt im Rahmen eines Fehlers von ca. 11% mit diesem Wert überein. Hieraus kann gefolgert werden, dass der 200 °C - Versuch die Größenverteilung der Partikel im Rauchgas gut widerspiegelt und der 430 °C - Versuch die Vergrößerung der Partikel beim Auftreffen auf inerten Oberflächen, z. B. den Belag auf den Überhitzern, beschreibt. Die Menge

<sup>21</sup> Unter der Annahme einer mittleren Dichte von 2,2 g/cm<sup>3</sup>.

der beim Partikeleinfang gefundenen Sekundärpartikel beträgt ca.  $0,002 \text{ g/m}^3$  bei  $200^\circ\text{C}$  und ca.  $0,01 \text{ g/m}^3$  bei  $430^\circ\text{C}$  am Maximum und ist sehr viel geringer als bei C.F. Deuerling. Sie beträgt 0,3 - 1,4% des von Deuerling gefundenen Wertes. Dies kann durch den sehr geringen Abscheidegrad der Sekundärpartikel erklärt werden. Bei C.F. Deuerling werden alle im Rauchgas enthaltenen Partikel detektiert, beim Partikeleinfang hingegen nur die tatsächlich deponierten. Von Benker [Benker 2005] ist der Abscheidegrad für Partikel kleiner  $10 \mu\text{m}$  als sehr gering abgeschätzt (vgl. Kapitel 2.3.2, Abbildung 2 - 18). Dies kann durch den im Rahmen dieser Arbeit in MVA ermittelten Wert bestätigt werden.

Das von C.F. Deuerling beobachtete 2. Maximum, das bei ca.  $350 \mu\text{m}$  liegt, kann nicht bestätigt werden. In diesem Bereich werden beim Partikeleinfang keine Partikel deponiert. Nimmt man nach den Ergebnissen von C.F. Deuerling eine Konzentration der Partikeln mit einem Durchmesser von  $350 \mu\text{m}$  von ca.  $0,2 \text{ g/m}^3$  an, kann man abschätzen, dass während eines Partikeleinfangversuchs lediglich 20 Partikel dieser Größenklasse an der Substratoberfläche auftreffen könnten. Die Konzentration und vermutlich auch die Hafteigenschaften der Partikel sind somit zu gering, um beim Partikeleinfang erfasst zu werden. Im Umkehrschluss kann hieraus auch gefolgert werden, dass diese Partikel für die chlorkatalysierte aktive Oxidation vergleichsweise weniger Relevanz besitzen (siehe auch [Maisch 2011]).

Die auf den Substraten deponierten Primärpartikel werden in einem Bereich von  $10 - 40 \mu\text{m}$  mit einer Massenkonzentration von  $(2,7 - 160) \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^3$  gefunden (siehe Abbildung 4 - 10). Dies entspricht ca. 5 - 8% des von Deuerling ermittelten Wertes für die mittlere Fraktion mit einer Konzentration von  $6 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2} \text{ g/m}^3$ . Die von Benker et al. ermittelte Abscheidewahrscheinlichkeit für Partikel dieser Größenklasse variiert über einen sehr weiten Bereich von 1 bis 35%. Neben der Abscheidewahrscheinlichkeit haben bei den Primärpartikeln, im Vergleich zu den Sekundärpartikeln, auch die Hafteigenschaften einen entscheidenden Einfluss (siehe Kapitel 4.1.1).

### **Abschätzung der deponierten Cl-Masse**

Entscheidend für die chlorkatalysierte aktive Oxidation ist die pro Zeit und Fläche deponierte Cl-Menge. Für die Sekundärpartikel wird dazu zunächst aus der Größenverteilung der Partikel das Volumen der Partikel pro Größenklasse ermittelt. Das Gesamtvolumen ergibt sich aus der Summe über alle Größenklassen der Sekundärpartikel. Unter der Annahme, dass die Sekundärpartikel hauptsächlich aus NaCl und KCl bestehen, wird über die mittlere Molmasse der beiden Verbindungen ( $66 \text{ g/mol}$ ) die pro Zeit und Fläche deponierte Anzahl an Molen von NaCl und KCl bestimmt, die auch der Mol-Anzahl des deponierten Cl entspricht.

In Tabelle 4 - 2 sind die Ergebnisse dieser Abschätzung zusammengefasst. Es zeigt sich, dass mit Ausnahme einer Messung im 2. Zug ( $14 \cdot 10^{-10} \text{ mol/mm}^2\text{s}$ ) die deponierte Menge der Chloride aller Messungen auf der Anströmseite in der Größenordnung von

$1 \cdot 10^{-10}$  mol/mm<sup>2</sup>s liegt. Hieraus wird deutlich, dass der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf den Abscheidegrad gering ist. Die Verweilzeit für die Partikeleinfangversuche wurde so gewählt, dass das Produkt aus Strömungsgeschwindigkeit und Verweilzeit konstant ist. Die konstante Menge bestätigt, dass diese Vorgehensweise sinnvoll war.

Im 2. Zug findet man bei der Erhöhung der Verweilzeit keine eindeutige Zunahme der Menge an Cl auf der Anströmseite, wie es eigentlich zu erwarten gewesen wäre. Insgesamt sind die Ergebnisse im 2. Zug allerdings im Vergleich zum 1. und 3. Zug im Hinblick auf die deponierte Menge weniger gut reproduzierbar. Es ergibt sich bei 5 s Verweilzeit ein Wert von  $14 \cdot 10^{-10}$  bzw.  $5,8 \cdot 10^{-10}$  mol/mm<sup>2</sup>s.

Vergleicht man die Werte auf der Abströmseite in den verschiedenen Zügen jeweils mit der zugehörigen Messung auf der Anströmseite, so ist die Menge auf der Abströmseite jeweils geringer. Im Einzelnen beträgt die deponierte Menge auf der Abströmseite im 1. Zug 12%, im 2. Zug 31% und im 3. Zug 68% des Werts auf der Anströmseite. Entsprechend der sich auf der Abströmseite verwirbelnden Strömung werden dort erwartungsgemäß vergleichsweise weniger Partikel gefunden. Interessant ist, dass im 1. Zug, wo NaCl und KCl noch gasförmig vorliegen sollten, der geringste Wert absolut sowie im Vergleich mit der Anströmseite gefunden wird. Hieraus kann gefolgert werden, dass auf der Abströmseite die Abscheidung von Chloriden aus der Gasphase im Vergleich zur Abscheidung über Partikeln geringer ist.

**Tabelle 4 - 2:** Abschätzung der beim Partikeleinfang deponierten Menge an Chloriden und nach F. Haider [Haider 2010 b] der Menge, die über die Gasphase deponiert werden kann

MVA			Partikeleinfang - Sekundärpartikel				Mögliche Abscheidung aus Gasphase	
Zug	Rauchgas-temperatur [°C]	Strömungs-geschwindigkeit [m/s]	Substrat-temperatur [°C]	Verweilzeit [s]	Menge NaCl+KCl [mol/mm <sup>2</sup> s]		Menge [mol/mm <sup>2</sup> s]	
					Anströmseite	Abströmseite	NaCl+KCl	CaCl <sub>2</sub>
1	970	6,5	430	8	$8,0 \cdot 10^{-10}$		$1,3 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-12}$
					$5,2 \cdot 10^{-10}$	$0,6 \cdot 10^{-10}$		
2	710	9,5	430	5	$14 \cdot 10^{-10}$		$2,2 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-15}$
					$5,8 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$		
				16	$6,6 \cdot 10^{-10}$			
3	530	2,5	430	20	$4,0 \cdot 10^{-10}$	$2,7 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-14}$	$6,4 \cdot 10^{-20}$
					$1,0 \cdot 10^{-10}$			
			200	20	$2,2 \cdot 10^{-10}$			

Über den Dampfdruck der Chloride kann die aus der Gasphase deponierbare Menge pro Fläche und Zeit abgeschätzt werden (siehe Anhang A.2). Die Ergebnisse der Abschätzung sind in Tabelle 4 - 2 eingetragen. Für den 1. Zug ist die aus der Gasphase deponierbare Menge an NaCl und KCl größer, als die auf den Substraten gefundenen Mengen. Im 2. und 3. Zug ist die in der Gasphase deponierbare Menge geringer als die auf den Substraten gefundene. Hieraus kann man folgern, dass die Partikelbildung der Sekundärpartikel zwischen dem 1. und 2. Zug stattfindet. Das heißt die im 1. Zug auf

den Substraten gefundenen Sekundärpartikel entstehen durch Auskondensieren von Chloriden aus der Gasphase, wenn das Rauchgas auf die vergleichsweise kalte Substratoberfläche trifft. Im 2. und 3. Zug werden dann hauptsächlich bereits im Rauchgas vorhandene Sekundärpartikel deponiert. Gestützt wird diese Aussage durch die Vermutung, dass sich die Hüllen auf den Primärpartikeln auch erst ab dem 2. Zug ausbilden (vgl. Kapitel 4.1.1). Hieraus kann gefolgert werden, dass die Bildung der Sekundärpartikel zwischen dem 1. und 2. Zug beginnt. Dies ist konsistent mit den Überlegungen von Deuerling [Deuerling 2009].

Die über die Primärpartikel deponierte Menge an Cl kann nur sehr grob abgeschätzt werden, da die Primärpartikel im Vergleich zu den Sekundärpartikeln sehr viel inhomogener zusammengesetzt sind. Bei der Abschätzung liegt die Modellvorstellung zugrunde, dass die Primärpartikel aus einem CaO-Kern mit einer Hülle von Chloriden bestehen, wobei der Kern eine mittlere Größe von 20  $\mu\text{m}$  und die Hülle eine Dicke 2  $\mu\text{m}$  hat. Die Zusammensetzung der Chloridhülle wird gleichatomig aus NaCl, KCl und  $\text{CaCl}_2$  angenommen. Es ergibt sich ein Volumen der Chloride pro Partikel von ca.  $7,2 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3$ . Verteilt sich diese Hülle komplett auf der Substratoberfläche so bildet sich bei einem Durchmesser des Hofes von 200  $\mu\text{m}$  eine Schicht von ca. 100 nm Höhe. Die Höfe wären, wie in den EDX-Analysen beobachtet, sehr dünn, das heißt nicht analysierbar.

Aus der Größenverteilung der Partikel ergibt sich dann die Menge an deponiertem Cl auf der Anströmseite im 2. Zug in der Größenordnung von  $(2,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-11} \text{ mol/mm}^2\text{s}$  und im 3. Zug von  $(0,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-12} \text{ mol/mm}^2\text{s}$ . Die Fehlerabschätzung ergibt sich aus der Standardabweichung zum Mittelwert von jeweils zwei Partikeleinfangversuchen.

Nach dieser Abschätzung, die wie beschrieben mit einer sehr hohen Ungenauigkeit belegt ist, läge die über die Primärpartikel deponierte Cl-Menge um ein bis zwei Größenordnungen niedriger, als die über die Sekundärpartikel deponierte Menge. Die Sekundärpartikel hätten somit in Hinblick auf die Korrosion eine höhere Relevanz. Diese Aussage wird bestätigt durch die Versuche im 1. Zug. Dort wird eine vergleichsweise hohe Abzehrrate gemessen (vgl. Kapitel 4.2.3), obwohl an dieser Position keine Primärpartikel deponiert werden (vgl. Kapitel 4.1.1).

## 4.2 Elektrochemische Messungen im GKS

In diesem Kapitel werden die elektrochemischen Messungen mit der Korrosionssonde im GKS gezeigt. Zunächst wird die KLV-Standardmessmethode mittels EIS überprüft. Im Anschluss wird die Abhängigkeit des Korrosionsangriffs von der Verweilzeit der Sonde und den Parametern Rohrwand- und Rauchgastemperatur, Strömungsgeschwindigkeit und Rauchgaszusammensetzung untersucht und quantifiziert. Der Einfluss von Variationen der Betriebsparameter der MVA auf die Abzehrung wird im letzten Unterkapitel diskutiert.

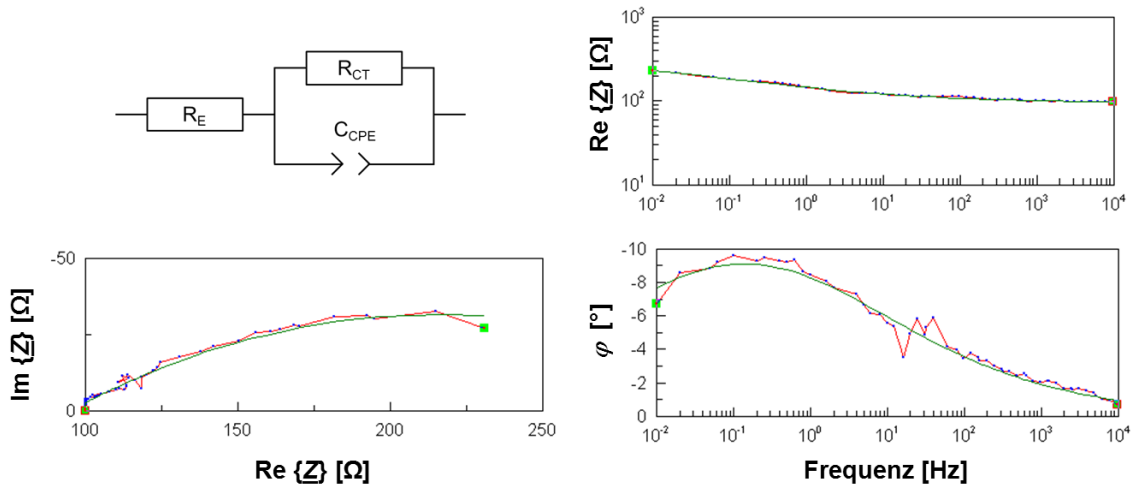
### 4.2.1 Validierung der Korrosionsleitwert-Messmethode mittels Impedanzspektroskopie

Bei der elektrochemischen Standard-Messmethode der Korrosionssonde (KLV-Messung) geht man davon aus, dass der KLV hauptsächlich durch den Übertritt der Fe-Ionen aus dem Stahl, charakterisiert durch  $R_{CT}$ , und weniger durch den Transport der Ladungsträger durch den Elektrolyten, charakterisiert durch  $R_E$ , bedingt ist (siehe Kapitel 2.2.3). Es ist entscheidend, diese Annahme für die Korrosionssonde zu überprüfen und so die KLV-Messmethode zu validieren. Möglich ist dies mit der Messmethode der EIS (vgl. Kapitel 2.2.4), bei der die Vorgänge bei der elektrochemischen Korrosion, wie  $R_{CT}$  und  $R_E$  separiert, und einzeln quantifiziert werden. Die Vorarbeiten zu den EIS-Messungen wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit durchgeführt (siehe [Marstatt 2010]). Das Vorgehen bei der EIS ist in Kapitel 3.1.3 beschrieben.

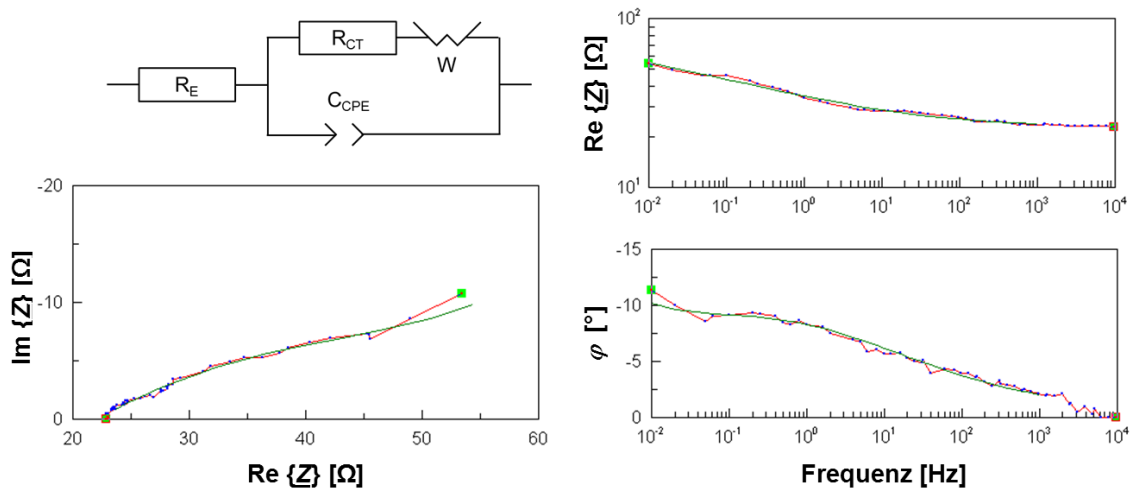
Während einer KLV-Messung mit der Korrosionssonde im 3. Zug im GKS bei 530 °C Rauchgastemperatur und 430 °C Rohrwandtemperatur wurden in Abständen von 2 - 4 Tagen regelmäßig EIS-Messungen durchgeführt. Für die Auswertung von EIS-Spektren wird das elektrochemische System durch ein Äquivalenzschaltbild beschrieben.

Die EIS-Daten können in den ersten vier Wochen durch eine durchtrittsbestimmte Elektrodenreaktion, das heißt durch  $R_{CT}$ ,  $R_E$  und ein CPE-Element beschrieben werden. In Abbildung 4 - 13 ist exemplarisch eine Messung mit Modellierung und dem entsprechenden Äquivalenzschaltbild gezeigt. Nach vier Wochen wird in den Nyquist-Diagrammen bei kleinen Frequenzen sowie in den Bode-Diagrammen bei der Auftragung des  $\text{Re}\{Z\}$  gegen die Frequenz eine Gerade beobachtet, die auf Diffusionsanteile hinweist. Dies muss im Äquivalenzschaltbild durch eine Warburgimpedanz beschrieben werden (siehe Abbildung 4 - 14), da sonst die Messdaten nicht angefügt werden können.





**Abbildung 4 - 13:** Nyquist-Diagramm (links) und Bode-Diagramm (rechts) für eine EIS-Modellierung mit  $R_E$ ,  $R_{CT}$ , und  $CPE$ ; grün: Fit, blau/rot: Messung



**Abbildung 4 - 14:** Nyquist-Diagramm (links) und Bode-Diagramm (rechts) für eine EIS-Modellierung mit  $R_E$ ,  $R_{CT}$ ,  $CPE$  und  $Z_W$ ; grün: Fit, blau/rot: Messung

In Abbildung 4 - 15 sind die Verläufe von  $R_{CT}$  und  $R_E$  in Abhängigkeit von der Verweilzeit gezeigt. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung vom Mittelwert von zwei bis drei EIS-Messungen, die nacheinander durchgeführt werden. Zusätzlich ist der reziproke KLV-Wert  $R_p^{22}$  gezeigt.

Prinzipiell zeigt sich, dass die Werte der Widerstände mit zunehmender Verweilzeit abnehmen.  $R_E$  erreicht nach 500 - 600 h einen konstanten Wert von  $21 \pm 2,6 \Omega$ . Dies ist konsistent mit der Zeitspanne bis zur Stabilisierung der Dicke der Eisenoxidschichten beim Aufbau der Korrosionsprodukte und Beläge nach ca. 600 h (vgl. Kapitel 2.3.3). Es bedeutet, dass die Leitfähigkeit des Elektrolyten, das heißt der reziproke

<sup>22</sup> Dieser ist jeweils der Mittelwert der Messdaten eine Stunde vor und eine Stunde nach der EIS-Messung berechnet. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Streuung der Einzelwerte. EIS und KLV-Messungen sind nicht zeitgleich möglich.

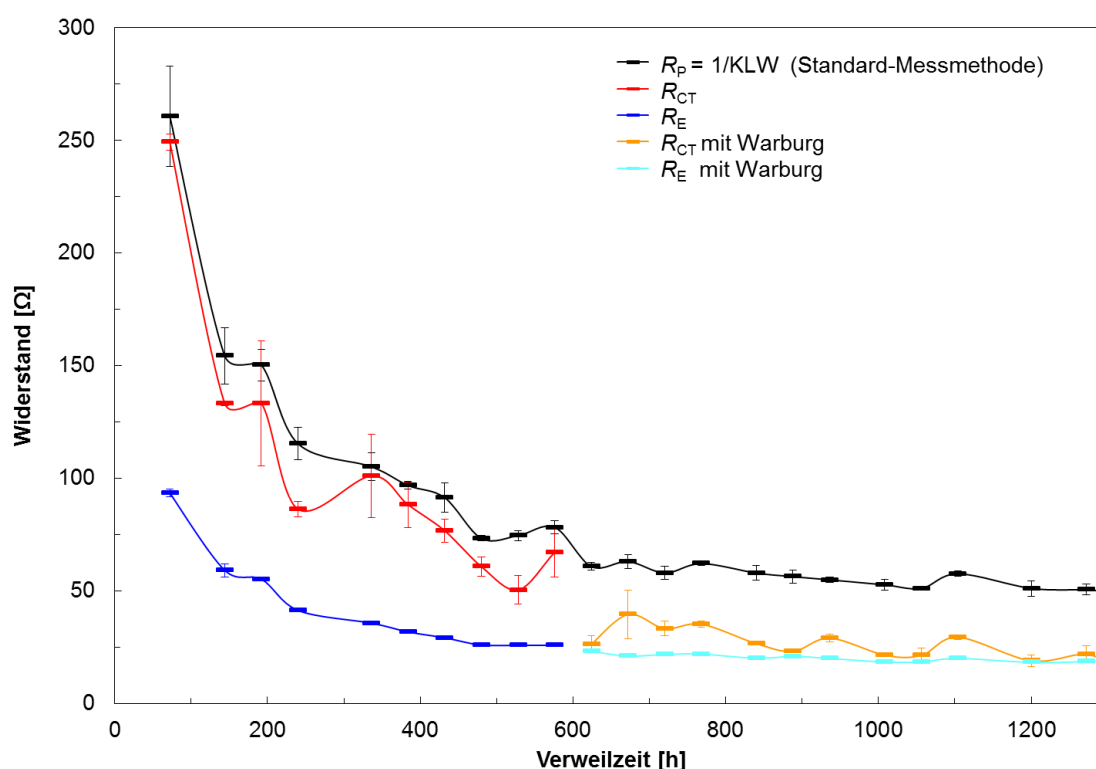
Wert von  $R_E$ , mit zunehmender Verweilzeit immer größer wird und sich stabilisiert, wenn sich in den Korrosionsprodukten ein Gleichgewicht, das heißt stabile Schichtdicken, eingestellt haben.

$R_{CT}$ , dessen reziproker Wert die eigentliche Abzehrung beschreibt, ist in der Anfangsphase der Messung mit ca. 250  $\Omega$  vergleichsweise hoch. Das heißt der Leitwert ist analog zum KWL relativ klein. Es ist jedoch anzunehmen, dass vor allem in der Anfangsphase der Korrosion ein verstärkter Korrosionsangriff stattfindet. Grund für den hohen Wert von  $R_{CT}$  kann sein, dass der Bedeckungsgrad des Elektrodenrings mit Chloriden am Anfang nicht vollständig ist. Demnach wäre der Korrosionsangriff zunächst nicht flächig, sondern würde lokal an verschiedenen Stellen beginnen und daher vergleichsweise scheinbar geringer sein. Die Abhängigkeit des Korrosionsangriffs von der Verweilzeit wird in Kapitel 4.2.2 analysiert. Nach ca. 670 h pendelt sich  $R_{CT}$  bei einem Wert im Bereich von 30 bis 40  $\Omega$  ein. Im Vergleich zu  $R_E$  sind bei  $R_{CT}$  insgesamt deutlich mehr Schwankungen zu beobachten. Die Schwankungen sind oftmals parallel zum reziproken KWL. Hieraus kann gefolgert werden, dass  $R_P$  den tatsächlich variierenden Korrosionsangriff widerspiegelt. Ein zentrales Ergebnis der EIS-Messungen ist daher, dass der KWL den tatsächlichen Austritt der Fe-Ionen aus dem Stahl beschreibt und nicht von  $R_E$  beeinflusst wird.

Quantitativ ist  $R_E$  wie von B. Waldmann [Waldmann 2007 a] angenommen kleiner als  $R_{CT}$ , das heißt der Gesamtwiderstand wird von  $R_{CT}$  dominiert. Der Beitrag von  $R_E$  ist nach ca. 500 - 600 h konstant. Durch Kalibrieren der KWL-Messung über die Abzehrung am Massenverlustring kann daher quantitativ die Abzehrung ermittelt werden (vgl. Kapitel 3.1.3).

Nach 620 h spielt die Diffusion der Ladungsträger zwischen den Elektroden eine Rolle, das heißt sie hat einen Einfluss auf die Reaktionskinetik. Die Messdaten müssen jetzt mit einer zusätzlichen Warburgimpedanz  $Z_W$  im Äquivalenzschaltbild beschrieben werden. Das im Äquivalenzschaltbild mit  $R_{CT}$  in Reihe geschaltete  $Z_W$  führt dazu, dass  $R_{CT}$  quantitativ etwas kleiner wird. Die Werte sind im Vergleich maximal 10  $\Omega$  kleiner.  $R_{CT}$  ist aber weiterhin immer größer als  $R_E$ , welches konstant ist. Die Tatsache, dass nicht alle Fluktuationen von  $R_{CT}$  in  $R_P$  beobachtet werden, liegt vermutlich im messbedingten zeitlichen Versatz der beiden Messungen. Auf die Leitfähigkeit des Elektrolyten hat  $Z_W$  erwartungsgemäß keinen Einfluss.

Prinzipiell ist die EIS eine zeitaufwändige Messmethode, die zur Absicherung der KWL-Messung punktuell eingesetzt werden kann. Vor allem bei kleinen Frequenzen dauert die Aufnahme eines Messpunktes sehr lange und es besteht die Gefahr, dass Änderungen im Betrieb der MVA nicht mehr erfasst werden können. Daher kann nach der hier durchgeführten Validierung die KWL-Messung mit der Korrosionssonde durch die EIS, die KWL-Messmethode als Standardmessmethode beibehalten werden.

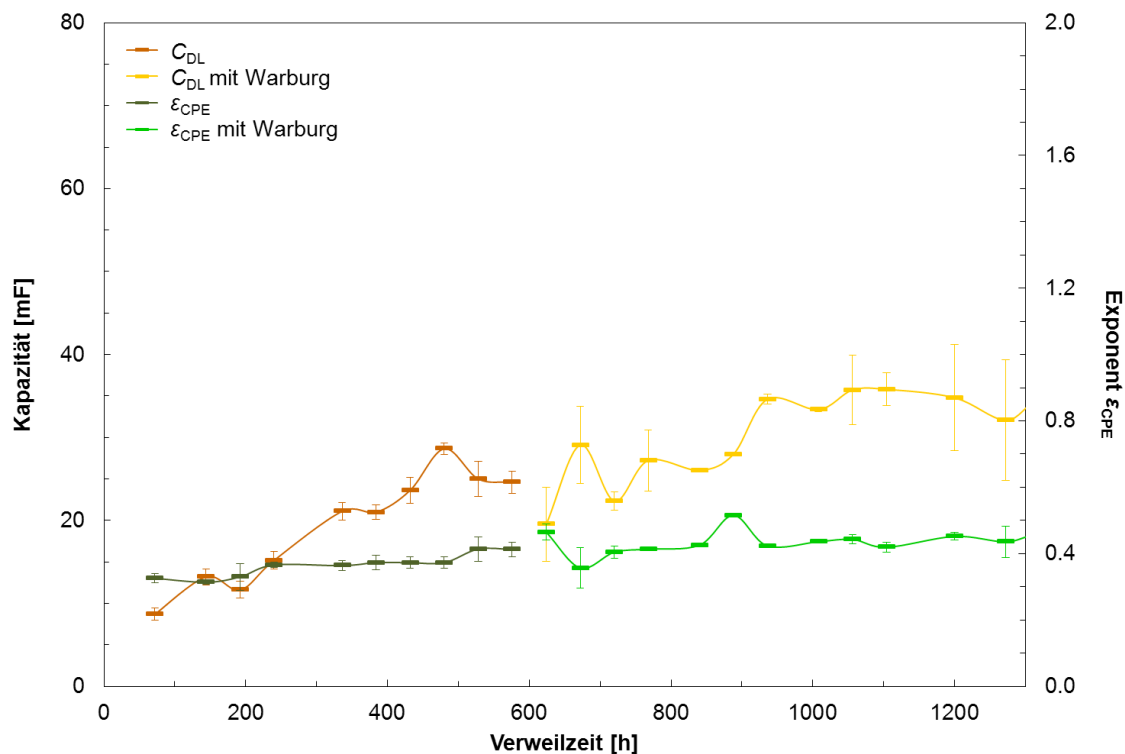


**Abbildung 4 - 15:** EIS-Messung ( $R_E^{23}$  und  $R_{CT}$ ) und KLV-Messung mit der Korrosionssonde ( $R_p$ ) in Abhängigkeit von der Verweilzeit im GKS im 3. Zug

In Abbildung 4 - 16 ist der Verlauf von  $C_{DL}$  und dem Exponenten  $\epsilon_{CPE}$  in Abhängigkeit von der Verweilzeit dargestellt. Die Kapazität steigt während der Anfangsphase immer weiter an. Nach ca. 620 h wird für  $C_{DL}$  ein stationärer Wert von  $32 \pm 3,7 \text{ mF}^{24}$  erreicht. Das entspricht der Zeitspanne, in der sich auch  $R_{CT}$  stabilisiert. Bezogen auf die Elektrodenfläche ergibt sich ein Wert von  $2,3 \pm 0,3 \text{ mF/cm}^2$ .  $\epsilon_{CPE}$ , das die Inhomogenität der Oberfläche des Kondensators beschreibt, pendelt mit und ohne  $\underline{Z}_W$  im Bereich zwischen 0,3 und 0,5. Die Doppelschicht ist verglichen mit dem Wert von  $\epsilon_{CPE} = 1$  für einen idealen Kondensator daher relativ inhomogen. Für  $\epsilon_{CPE}$  zeigt sich keine Abhängigkeit von der Verweilzeit.

<sup>23</sup> Die Fehlerbalken von  $R_E$  liegen im Bereich von 1 - 5% und sind daher meist zu klein, um im Diagramm sichtbar zu sein.

<sup>24</sup> Streng genommen hat  $C_{DL}$  nur für  $\epsilon_{CPE} = 1$  die Einheit F und sonst die Einheit  $\text{As}^{\epsilon_{CPE}}/\text{V}$ .



**Abbildung 4 - 16:** EIS-Messung ( $C_{DL}$  und  $\epsilon_{CPE}$  des CPE) in Abhängigkeit von der Verweilzeit im GKS im 3. Zug

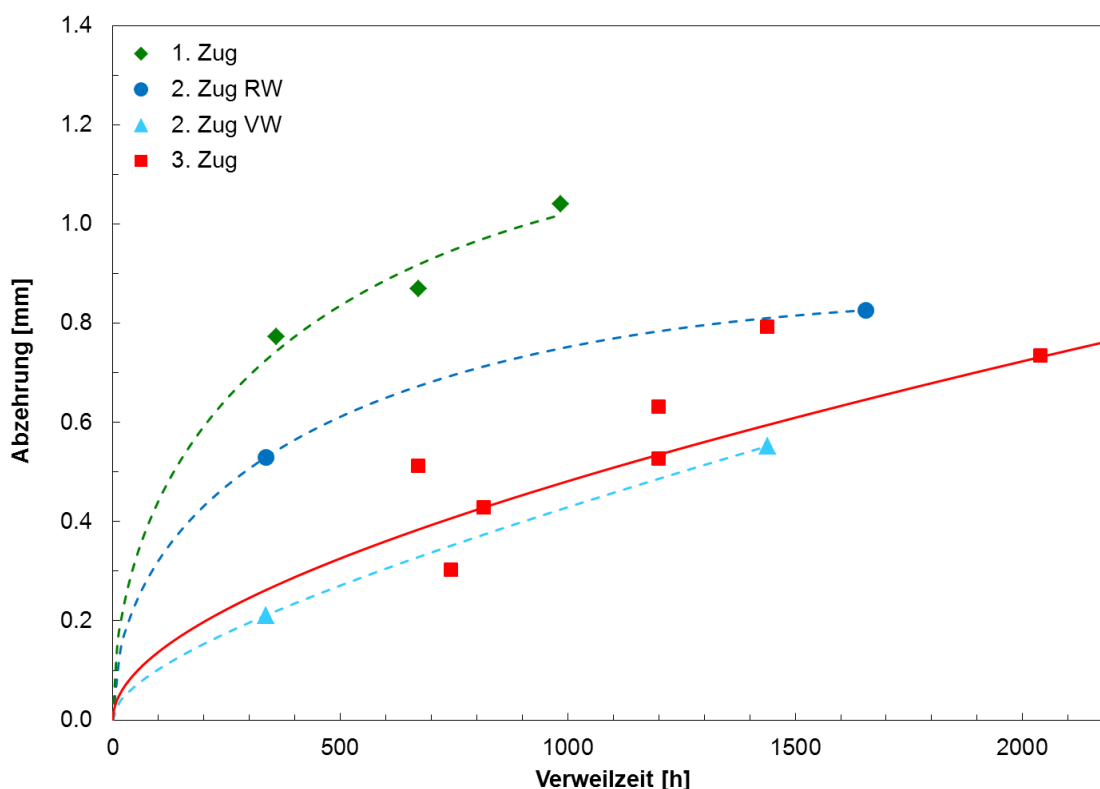
#### 4.2.2 Zeitabhängigkeit der Abzehrrate

Für die Messung des KLV mit der Sonde ist, wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, eine ionenleitende Schicht aus Korrosionsprodukten notwendig. Der Aufbau dieser Schichten findet in der Anfangsphase der Messung durch Deposition von Partikeln aus dem Rauchgas statt. In der Anfangsphase kann daher die Abzehr率 über die Messung des KLV nicht zuverlässig ermittelt werden. Eine Möglichkeit sind die in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Impedanzmessungen, die allerdings in der Durchführung relativ aufwendig sind und kurze Schwankungen im Betrieb aufgrund der vergleichsweise langen Messdauer nicht zuverlässig erfassen können.

Eine Alternative bietet die Untersuchung der Abzehrung am Massenverlustring, die, wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, zur Kalibration des KLV verwendet wird. Über den Vergleich der Abzehrung am Massenverlustring bei verschiedenen Verweilzeiten der Sonde soll die Anfangskorrosion abgeschätzt werden.

In Abbildung 4 - 17 sind die Abzehrungen am Massenverlustring der Sonde in Abhängigkeit von der Verweilzeit für Messungen in den verschiedenen Zügen dargestellt. Es ergibt sich ein Anstieg der Abzehrung mit zunehmender Verweilzeit, wobei die Abzehrung vom 1. zum 3. Zug hin zunimmt, wie dies aufgrund der ansteigenden Rauchgas-temperatur von 530 °C im 3. auf 970 °C im 1. Zug auch zu erwarten ist (siehe dazu auch Kapitel 4.2.3). Die Werte im 2. Zug an der VW sind trotz der höheren Rauchgas-

temperatur (ca. 600°C im 2. Zug an der VW und 530°C im 3. Zug) niedriger als im 3. Zug. Dies kann, wie später in Kapitel 4.2.4 gezeigt wird, durch die geringere Strömungsgeschwindigkeit (ca. 0,5 m/s im 2. Zug an der VW und 3 m/s im 3. Zug) erklärt werden. (siehe auch [Maisch 2010 b])



**Abbildung 4 - 17:** Abhängigkeit der Abzehrung am Massenverlust von der Verweilzeit der Sonde im GKS, rote Kurve: berechnet nach Gleichung (4 - 2), gestrichelte Linien zur Orientierung eingezeichnet

Ziel dieses Kapitels ist es, die Abzehr率  $k(t)$  in der Anfangsphase der Korrosion an den Überhitzern im 3. Zug des GKS zu bestimmen. Die Bildung der Deckschichten kann vereinfacht durch ein paralineares Zeitgesetz beschrieben werden (vgl. Kapitel 2.2.5). Legt man das paralineare Zeitgesetz zugrunde, so beschreibt der lineare Anteil das Abdampfen gasförmiger Komponenten, das heißt den Abtransport von Fe durch Eisenchlorid ans Rauchgas und der parabolische Anteil den Aufbau der Eisenchlorid- und Eisenoxidschicht in der Anfangsphase der Korrosion. Da auch dieser zum Verlust von Fe am Stahl führt, müssen hier beide Beiträge addiert werden:

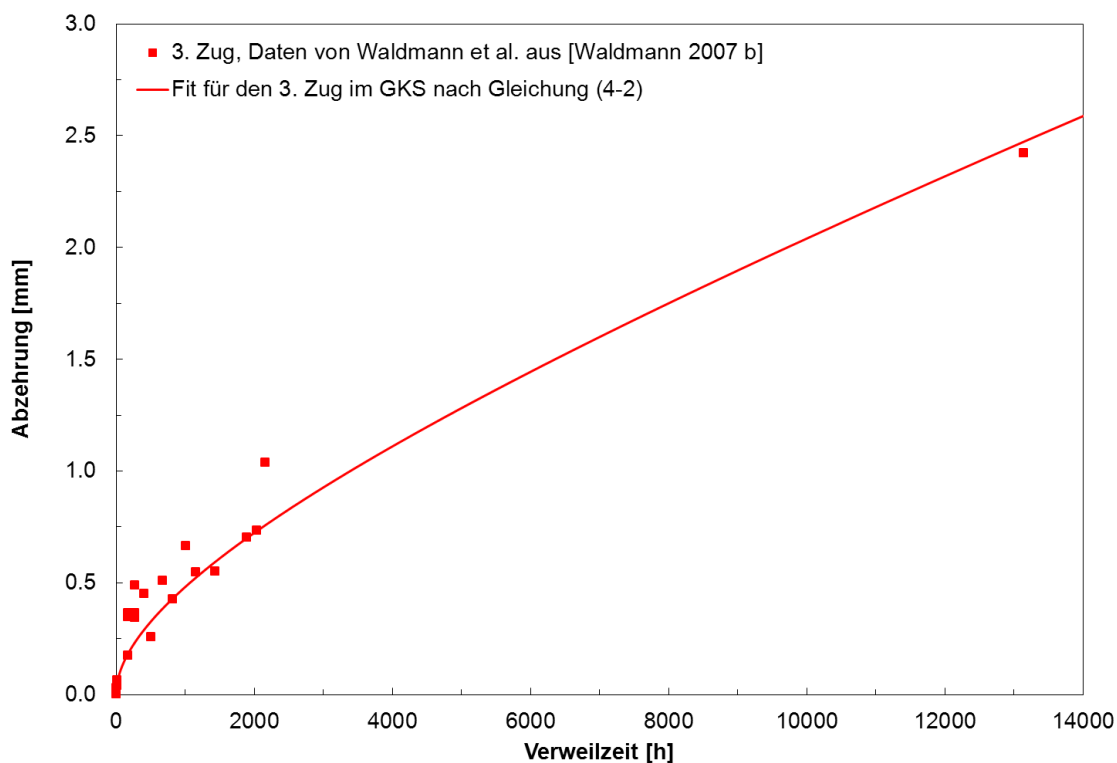
$$\frac{\partial g(t)}{\partial t} = \frac{k_p}{g(t)} + k_l \quad (4 - 1)$$

$g(t)$  ist die Abzehrung am Massenverlust.

Durch Lösen der Differentialgleichung über Separation der Variablen erhält man:

$$t = \frac{g(t)}{k_l} - \frac{k_p}{k_l^2} \cdot \ln \left( 1 + \frac{k_l}{k_p} \cdot g(t) \right) \quad (4 - 2)$$

Die in Abbildung 4 - 17 eingezeichnete rote Linie für den 3. Zug ergibt sich aus Gleichung (4 - 2) mit Werten für  $k_p = 8,5 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^2/\text{h}$  und  $k_l = 10 \cdot 10^{-5} \text{ mm}/\text{h}$ . Aus der abnehmenden Steigung mit zunehmender Verweilzeit wird deutlich, dass bei kurzen Verweilzeiten eine vergleichsweise höhere Abzehrung stattfindet. Es zeigt sich, dass die Daten prinzipiell mit diesem Gesetz beschrieben werden können. Aufgrund der geringen Datenmenge ist die Messungenauigkeit vermutlich noch recht hoch. Daher soll der ermittelte Zusammenhang anhand der umfangreichen Daten, die von Waldmann et al. [Waldmann 2007 b] im Vorgängerprojekt gesammelt wurden, überprüft werden. Es zeigt sich (vgl. Abbildung 4 - 18), dass sich auch diese Daten gut mit dem gefundenen Zusammenhang beschreiben lassen.

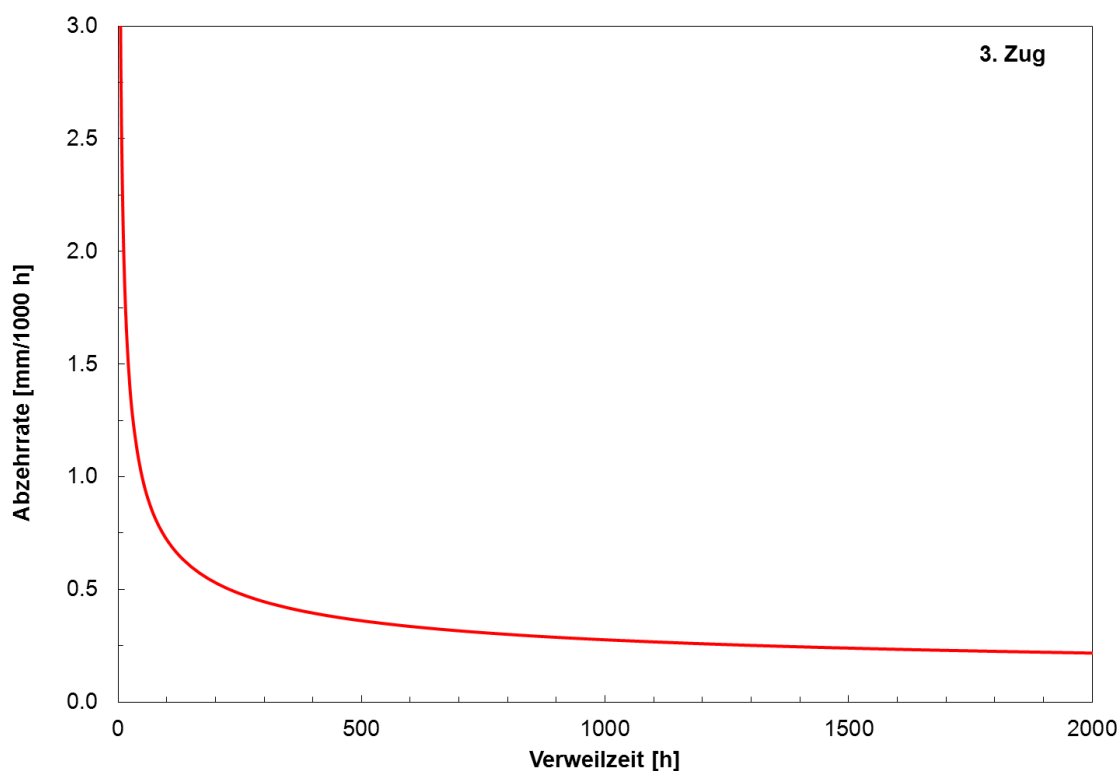


**Abbildung 4 - 18:** Abhängigkeit der Abzehrung am Massenverlust von der Verweilzeit im 3. Zug, Punkt bei ca. 1300 h: Wandstärkemessungen der Überhitzer; Daten aus [Waldmann 2007 b], rote Linie: Fit der Messdaten mit dem in dieser Arbeit ermittelten Zusammenhang

Die eigentlich relevante Größe ist die Abzehrrate, das heißt die Abzehrung pro Zeit (siehe Abbildung 4 - 19). Es zeigt sich deutlich die hohe Initialabzehrung, die in den ersten 100 h von rund 4,6 mm/1000 h (bei 1 h Verweilzeit) auf 0,7 mm/1000 h fällt. Nach 600 h liegt der Wert bei 0,3 mm/1000 h und damit im Bereich des vom Betreiber angegebenen Wertes von 0,25 mm/1000 h für Überhitzer mit Schutzschalen. Unter diesem Gesichtspunkt wird deutlich, dass die Kalibrierung der KLTs und die Ermittlung

einer statischen Abzehrung mittels elektrochemischer Messung (wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben) im 3. Zug erst für Messzeiten > 600 h sinnvoll ist. Konsistent ist dieses Ergebnis mit dem Erreichen einer stabilen Schichtdicke der Korrosionsprodukte, das heißt dem Erreichen eines Gleichgewichtszustands der Korrosionsprodukte nach ca. 600 h (siehe Kapitel 2.3.3) und somit der Stabilisierung des Elektrolyten (siehe Kapitel 4.2.1).

Allgemein kann aus Abbildung 4 - 17 gefolgert werden, dass die Gleichgewichtseinstellung bei höheren Rauchgastemperaturen im 1. und 2. Zug an der RW schneller erfolgt, und bereits nach kürzeren Messzeiten eine stabile Abzehrung vorliegt. Allerdings ist eine Quantifizierung aufgrund der geringen Datenmenge für diese beiden Züge derzeit nicht sinnvoll.



**Abbildung 4 - 19:** Abzehrung in Abhängigkeit von der Verweilzeit im 3. Zug im GKS, ermittelt aus der Ableitung der Abzehrung am Massenverlust

### 4.2.3 Einfluss der Rohrwand- und Rauchgastemperatur auf den Korrosionsangriff

In Kapitel 4.2.2 in Abbildung 4 - 17 wurde gezeigt, dass die Abzehrung am Massenverlust neben der Verweilzeit auch von der Position im Kessel (das heißt der Rauchgastemperatur) abhängt. Auch bei den Partikeleinfangversuchen (vgl. Kapitel 4.1) wurde festgestellt, dass die Deposition der Partikel von der Rauchgastemperatur und des Weiteren von der Rohrwandtemperatur abhängt. Die Rauchgas- und Rohrwandtempe-

ratur sind daher zwei Parameter, die einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionskinetik der Korrosion haben sollten.

Die Rohrwandtemperatur beeinflusst die Prozesse, die an der Korrosionsfront stattfinden. Vereinfacht ist das der Übertritt der Fe-Ionen in den Elektrolyten nach Gleichung (2 - 39). Die Rauchgastemperatur hat Einfluss auf die Prozesse, die außen am Belag stattfinden. Dies ist vereinfacht die Freisetzung von Cl in Form von HCl durch Sulfatierung nach Gleichung (2 - 41). Die Gleichgewichtseinstellung zwischen HCl und Cl<sub>2</sub> erfolgt nach Gleichung (2 - 38).

Um die Abhängigkeit des Korrosionsangriffs von der Rohrwandtemperatur zu quantifizieren, wurde die Sensortemperatur bei K LW-Messungen variiert. Es wurden dabei Messungen in den verschiedenen Zügen, das heißt bei verschiedenen Rauchgastemperaturen durchgeführt. Beim Reinigungsmechanismus „Rußblasen“ wird die Rauchgastemperatur vor allem im 1. Zug abgesenkt (vgl. dazu auch Kapitel 4.2.6). Diese Variationen der Rauchgastemperatur werden zur Untersuchung des Einflusses der Rauchgastemperatur herangezogen. Die Positionen für die Messungen mit der Korrosionssonde sind in den Kesselschnitt in Kapitel 3.2, Abbildung 3 - 9 eingezeichnet, die Parameter in Tabelle 3 - 2 aufgelistet.

### **Einfluss der Rohrwandtemperatur**

Zur Quantifizierung der Abhängigkeit des Korrosionsangriffs von der Rohrwand- bzw. Sensortemperatur wird ein thermisch aktivierter Prozess angenommen (siehe Kapitel 2.2.2, Gleichung (2 - 14)):

$$k = k_W \cdot \exp\left(-E_{A,W} \left(\frac{1}{R \cdot T_W}\right)\right) \quad (4 - 3)$$

$k$  ist die Reaktionsrate, die hier die Abzehrrate beschreibt,  $k_W$  die maximale Abzehrrate,  $T_W$  die Rohrwandtemperatur und  $E_{A,W}$  die Aktivierungsenergie für die Reaktionen an der Rohrwand. Ein höheres  $E_{A,W}$  bedeutet, dass eine höhere Energiebarriere überwunden werden muss, bevor die Prozesse von selbst ablaufen.

$k_{0,W}$  ist die Abzehrrate bei der Referenztemperatur, das heißt der Temperatur der Überhitzer,  $T_W^0$  (430 °C), die sich aus  $k_W$  berechnen lässt:

$$k_W = k_{0,W} \cdot \exp\left(-E_{A,W} \left(-\frac{1}{R \cdot T_W^0}\right)\right) \quad (4 - 4)$$

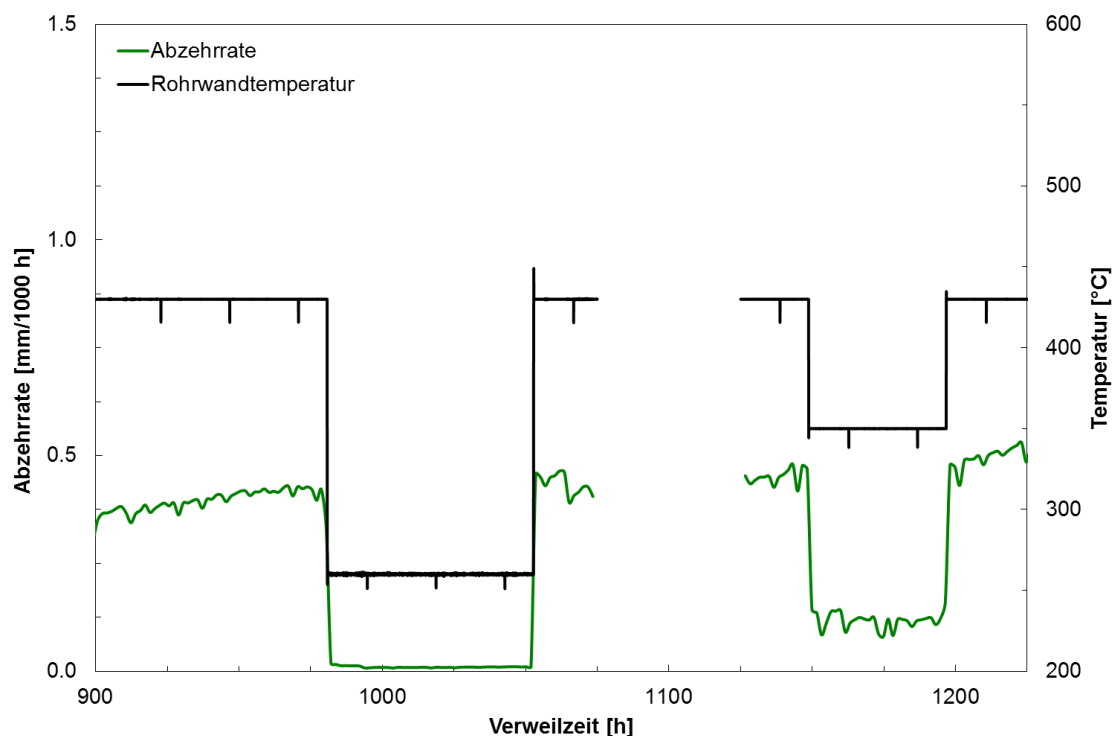
Zur Ermittlung von  $k_{0,W}$  und  $E_{A,W}$  wurden Messungen im 1. Zug bei verschiedenen Sensortemperaturen, nämlich 260, 350, 430 und 500 °C an zwei verschiedenen Positionen (RW und Mitte des Kessels) durchgeführt<sup>25</sup>. In Abbildung 4 - 20 ist exemplarisch eine Messung gezeigt. Es ist die Abzehrrate und die Temperatur des Sensors dargestellt,

---

<sup>25</sup> Im 3. Zug wurde die Rohrwandtemperatur in Vorgängerarbeiten von Waldmann et. al [Waldmann 2007 b] variiert. Das Ergebnis wird in die weitere Auswertung in dieser Arbeit einbezogen.



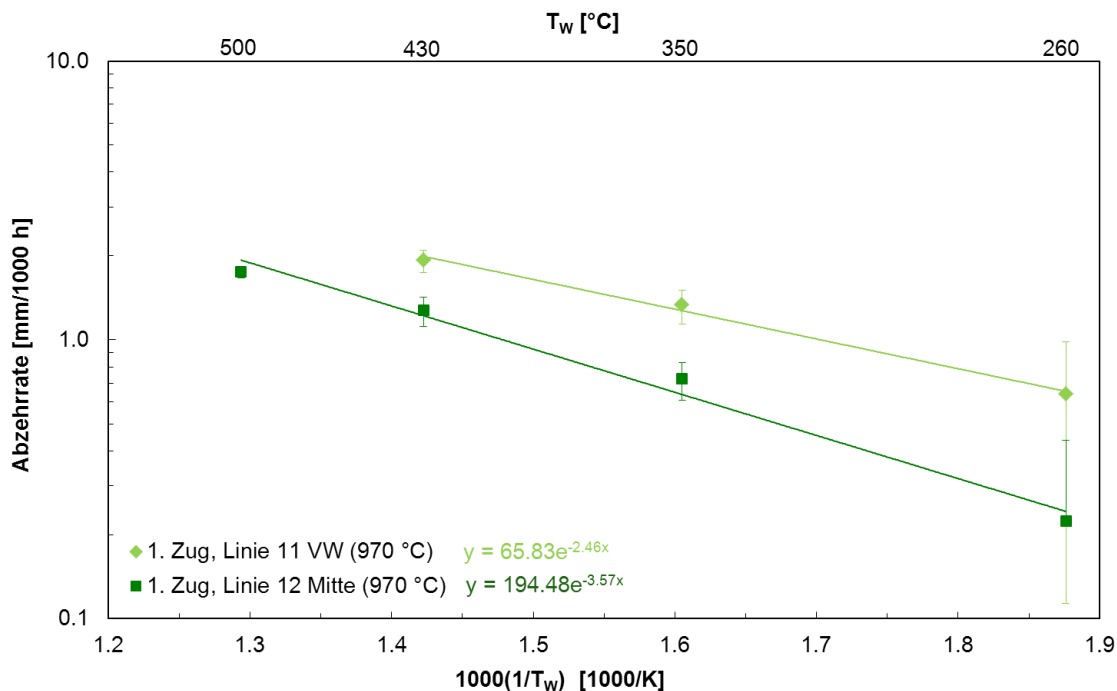
also die Rohrwandtemperatur in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Man erkennt, dass die Abzehr率 simultan den Änderungen der Rohrwandtemperatur folgt, das heißt, dass diese einen direkten Einfluss auf den Korrosionsangriff hat. Die geringfügigen Schwankungen in der Temperatur auf dem Temperaturplateau sind auf das Rußblasen zurückzuführen, das ca. alle acht Stunden stattfindet (vgl. Kapitel 2.1.2).



**Abbildung 4 - 20:** Abzehr率 und Sensortemperatur in Abhängigkeit von der Verweilzeit (KLW-Messung) bei Variation der Sensortemperatur; im Bereich 1075-1125 h liegen wegen fehlerhafter Datenerfassung keine Messdaten vor

In Abbildung 4 - 21 ist die Abzehr率  $k$  gegen die reziproke Rohrwandtemperatur in einem Arrhenius-Diagramm aufgetragen. Die Fehlerbalken sind aus der Standardabweichung der Abzehrraten vom Mittelwert bestimmt.

Die ermittelten Werte für  $E_{A,W}$  und  $k_{0,W}$  sind in Tabelle 4 - 3 zusammengefasst. Der Wert für  $E_{A,W}$  für den 3. Zug stammt von Waldmann et al. [Waldmann 2007 b], der Wert für  $k_{0,W}$  für den 3. Zug aus Kapitel 4.2.2. Entsprechend einer thermischen Aktivierung der Prozesse außen im Belag, wie z. B. die Sulfatierung der Chloride durch die Rauchgastemperatur, nimmt  $k_{0,W}$  vom 3. zum 1. Zug zu. Dies kann z. B. durch die im 1. Zug vergleichsweise höhere Menge an Cl, die für den Abtrag des Fe zur Verfügung steht, bedingt sein. (siehe auch [Maisch 2010 b])



**Abbildung 4 - 21:** Arrhenius-Auftragung der Abzehrungen in Abhängigkeit von der reziproken Rohrwandtemperatur für den 1. Zug im GKS

**Tabelle 4 - 3:**  $\Delta E_{A,W}$  und  $k_{0,W}$  für die Rohrwandtemperatur in den verschiedenen Zügen;  $E_{A,W}$  für den 3. Zug von Waldmann et al. (siehe [Waldmann 2007 b]);  $k_{0,W}$  für den 3. Zug aus Kapitel 4.2.2

Position	Rauchgastemperatur [°C]	$E_{A,W}$ [kJ/mol]	$k_{0,W}$ [mm/1000 h]
1. Zug, Linie 11 VW	970	20	2,0
1. Zug, Linie 12 Mitte	970	30	1,1
3. Zug, Linie 11 Mitte, Wert für $E_{A,W}$ von Waldmann et al.	530	40	0,3

$E_{A,W}$  variiert ebenfalls an den verschiedenen Positionen, wozu es verschiedene Erklärungsansätze gibt:

- $E_{A,W}$  könnte eine Abhängigkeit von der Rauchgastemperatur zeigen. Dies ist jedoch unwahrscheinlich, da  $E_{A,W}$ , das die Prozesse wie die Bildung von Eisenchlorid im rohrnahen (inneren) Belag charakterisiert, von der Rauchgastemperatur unabhängig sein sollte, da der Belag eine gute Wärmebarriere darstellt (vgl. [Enders 2003]).
- $E_{A,W}$  könnte eine Überlagerung von mehreren Prozessen beschreiben, wie z. B. von Reaktionen an der Korrosionsfront und die Diffusion der am Korrosionsprozess beteiligten Verbindungen durch die Korrosionsprodukte und Beläge. In Abhängigkeit von den Temperaturen könnten die Anteile ein unterschiedliches Gewicht haben. In diesem Fall hätte man kein Arrhenius-Verhalten, was aufgrund der großen Fehlerbalken in Abbildung 4 - 21 möglich wäre.

- $E_{A,W}$  könnte an allen Positionen mit einem Wert von  $30 \pm 10$  kJ/mol konstant sein. Dies wird als die wahrscheinlichste Begründung eingeschätzt, da eine Fehlerspanne von 33% unter Berücksichtigung der wenigen Daten bzw. der Fehlerbalken in Abbildung 4 - 21 realistisch ist.

### **Einfluss der Rauchgastemperatur**

Relevant für den Korrosionsangriff außen am Belag ist die Sulfatierung der deponierten Chloride. Hierbei wird HCl gebildet, das gemäß Gleichung (2 - 38) in  $\text{Cl}_2$  umgewandelt wird und Fe aus dem Stahl löst.

Analog zur Rohrwandtemperatur (vgl. vorheriger Abschnitt) wird eine thermische Aktivierung für die Prozesse außen am Belag angenommen:

$$k = k_{RG} \cdot \exp\left(-E_{A,RG} \left(\frac{1}{R \cdot T_{RG}}\right)\right) \quad (4 - 5)$$

$k$  ist die Reaktionsrate,  $k_{RG}$  die maximale Abzehrrate,  $T_{RG}$  die Rauchgastemperatur und  $E_{A,RG}$  die Aktivierungsenergie für die Prozesse in den äußeren Belägen, die von der Rauchgastemperatur abhängen.  $k_{0,RG}$  ist die Reaktionsrate bei der Referenztemperatur  $T_{RG}^0$  (970°C im 1. Zug), die wiederum über  $k_{RG}$  bestimmt werden kann:

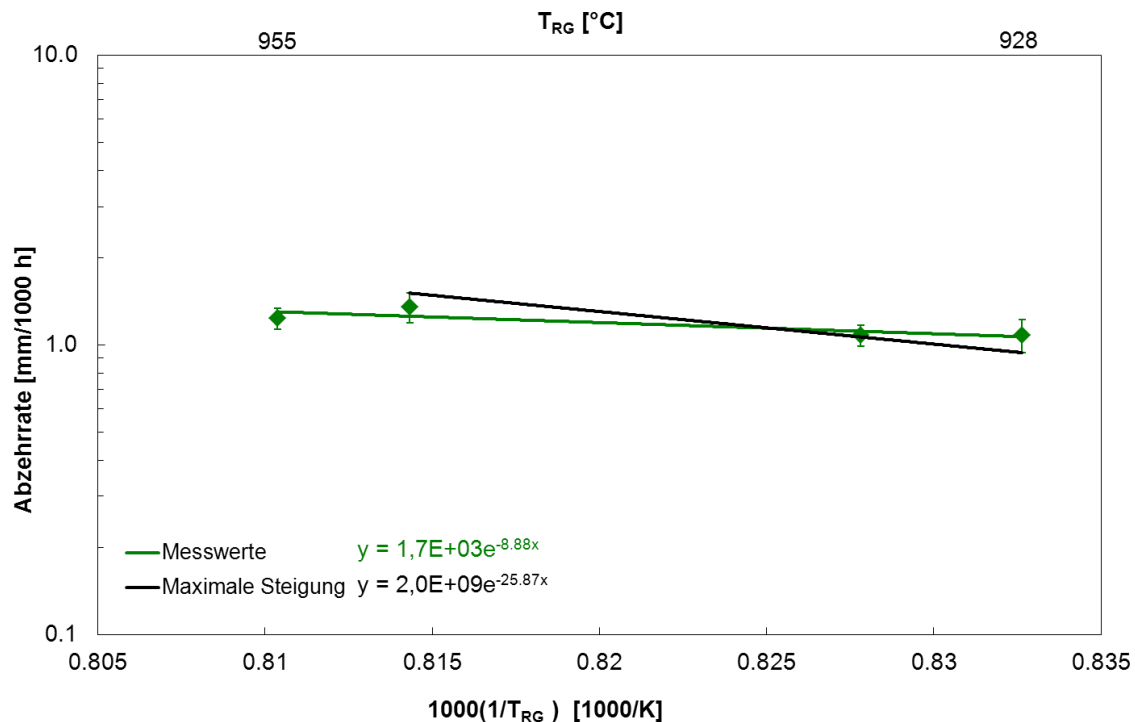
$$k_{RG} = k_{0,RG} \cdot \exp\left(-E_{A,RG} \left(\frac{1}{R \cdot T_{RG}^0}\right)\right) \quad (4 - 6)$$

Die Quantifizierung des Einflusses der Rauchgastemperatur wird an einer Messung aus dem 1. Zug an Linie 12 in der Mitte durchgeführt. Aus Lastabsenkungen<sup>26</sup> beim Rußblasen resultieren kleine Fluktuationen im Bereich von ca. 30 K der Rauchgastemperatur vor allem im 1. Zug.

In der Arrhenius-Auftragung (siehe Abbildung 4 - 22) ergibt sich unter Berücksichtigung von Gleichung (4 - 6) für  $k_{0,RG}$  ein Wert von ca. 1,3 mm/1000 h. Für  $E_{A,RG}$  erhält man ca. 74 kJ/mol (schwarze Linie). Die Fehlerbalken resultieren aus der Standardabweichung zum Mittelwert der Abzehrrate bei der entsprechenden Rauchgastemperatur.

Zur Abschätzung des Fehlers ist eine Gerade mit maximaler Steigung eingezeichnet (grüne Linie). Hieraus ergibt sich für  $E_{A,RG}$  ca. 215 kJ/mol und für  $k_{0,RG}$  1,8 mm/ 1000 h. Die Eintragung einer Geraden mit minimaler Steigung ist hier physikalisch nicht sinnvoll, da sich dabei eine negative Aktivierungsenergie ergeben würde. Der Fehler, der sich aus dem Unterschied der beiden Geraden ergibt, beträgt für  $E_{A,RG} \pm 190\%$  und für  $k_{0,RG} \pm 38\%$ . Die hohe Ungenauigkeit ist auf die sehr geringen Temperaturvariationen in einem Bereich von ca. 30 K zurückzuführen. Zur genaueren Ermittlung der Parameter müsste die Rauchgastemperatur daher innerhalb eines Zuges in größeren Bereichen variiert werden, was relativ schwer zu realisieren ist (siehe auch [Maisch 2010 b])

<sup>26</sup> Mit Lastabsenkung ist eine Verringerung der auf den Verbrennungsrost aufgegebenen Müllmenge gemeint.



**Abbildung 4 - 22:** Arrhenius-Auftragung der Abzehrungen in Abhängigkeit von der reziproken Rohrwandtemperatur, nach [Maisch 2010 b]

### Korrosionsdiagramm

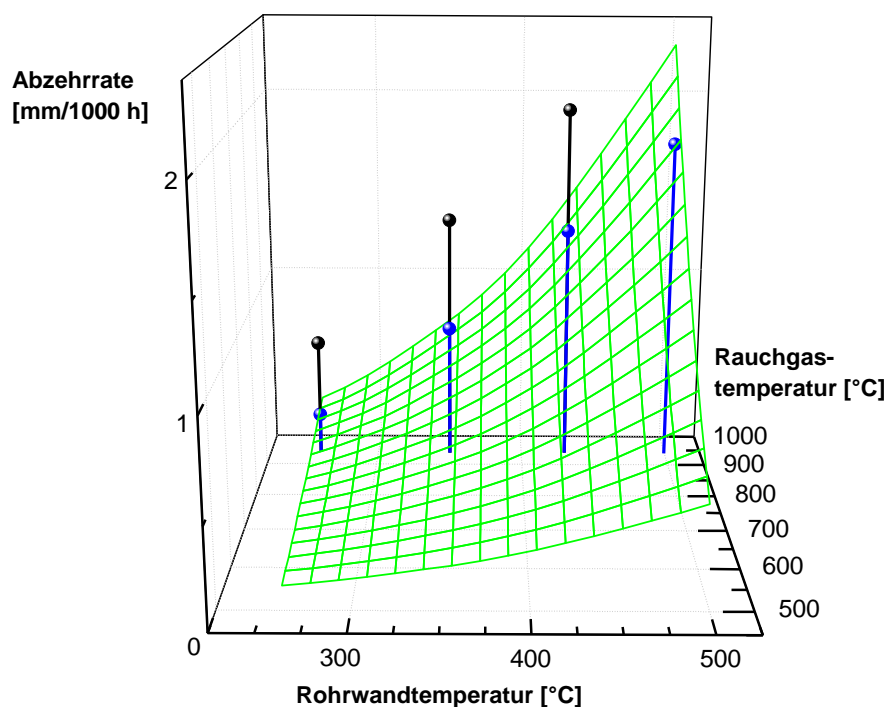
Im Korrosionsdiagramm (siehe z. B. [Kümmel 1994]) wird die Abzehrung  $k$  in Abhängigkeit von der Rohrwand- und Rauchgastemperatur dargestellt. In Abbildung 4 - 23 ist das dreidimensionale Korrosionsdiagramm gezeigt. In blau und schwarz sind die im 1. Zug bei den verschiedenen Rohrwandtemperaturen gemessenen Abzehrungen gezeigt. Es zeigt sich eine systematische Abweichung für die Abzehrungen an der Position an der VW mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 6,5 m/s (schwarz bei 970 °C) im Vergleich zu der Position an der Mitte mit 5 m/s (blau bei 970 °C).

Die Abhängigkeit der Abzehrung von der Rauchgas- und Rohrwandtemperatur kann vereinfacht als eine Kombination der Sulfatierung der Chloride außen am Belag und dem Abtrag von Fe-Ionen innen an der Korrosionsfront abgeschätzt werden:

$$k = k_{0,\text{ges}} \cdot \exp\left(-E_{A,W} \left(\frac{1}{R \cdot T_W} - \frac{1}{R \cdot T_W^0}\right)\right) \cdot \exp\left(-E_{A,RG} \left(\frac{1}{R \cdot T_{RG}} - \frac{1}{R \cdot T_{RG}^0}\right)\right) \quad (4 - 7)$$

Im GKS ist vor allem der Korrosionsangriff an den Überhitzern im 3. Zug relevant. Daher wird für  $k_{0,\text{ges}}$  ein Wert von 0,3 mm/1000 h, für  $E_{A,W}$  30 kJ/mol, für  $T_W^0$  430 °C und  $T_{RG}^0$  530 °C eingesetzt. Die Quantifizierung des Wertes von  $E_{A,RG}$  ist wie im Unterkapitel „Einfluss der Rauchgastemperatur“ beschrieben, mit großen Fehlern behaftet und soll daher anhand der experimentellen Daten abgeschätzt werden. Setzt man für  $E_{A,RG}$

einen Wert von 30 kJ/mol, ergibt sich die beste Übereinstimmung zwischen den nach Gleichung (4 - 7) berechneten Abzehraten (grüne Gitterebene in Abbildung 4 - 23) und den mit der Korrosionssonde gemessenen Abzehraten (schwarze und blaue Kugeln).



**Abbildung 4 - 23:** Abhängigkeit der Abzehrrate von der Rohrwand- und Rauchgastemperatur, grüne Gitterebene: berechnete Abzehrrate; schwarz und blau: mit der Korrosionssonde gemessene Abzehraten, blaue Werte im 1. Zug bei 970 °C Rauchgastemperatur und vergleichsweise geringerer Strömungsgeschwindigkeit, nach [Maisch 2010 b]

Es wird deutlich, dass eine Abweichung zwischen den gemessenen und berechneten Abzehraten besteht. Daher müssen neben der Rauchgas- und Rohrwandtemperatur noch weitere Parameter den Korrosionsangriff beeinflussen. Ein Parameter ist die Strömungsgeschwindigkeit, deren Einfluss im nächsten Kapitel untersucht und diskutiert wird.

### 4.2.4 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit des Rauchgases auf den Korrosionsangriff

Bei KLV-Messungen mit der Korrosionssonde an zwei Positionen im 2. Zug ergibt sich ein Unterschied in der Abzehrrate von ca. 60% (vgl. Abbildung 4 - 24). Die Messpositionen befinden sich auf der gleichen Höhe im Kessel (vgl. Kapitel 3.2). Eine Position ist an der VW und eine an der RW, so dass die Zusammensetzung des Rauchgases ähnlich sein sollte. Der Unterschied bedingt durch die Rauchgastemperatur kann mit der Abhängigkeit aus Kapitel 4.2.3 auf einen Einfluss von lediglich 37% (VW: 600°C und RW: 710°C) abgeschätzt werden. Daraus wird deutlich, dass die stark unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten von 0,5 m/s an der VW und 9,5 m/s an der RW einen Einfluss auf die Abzehrrate zu haben scheinen. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Analyse der Korrosionsprodukte und Beläge in Kapitel 4.3.2 verwiesen.

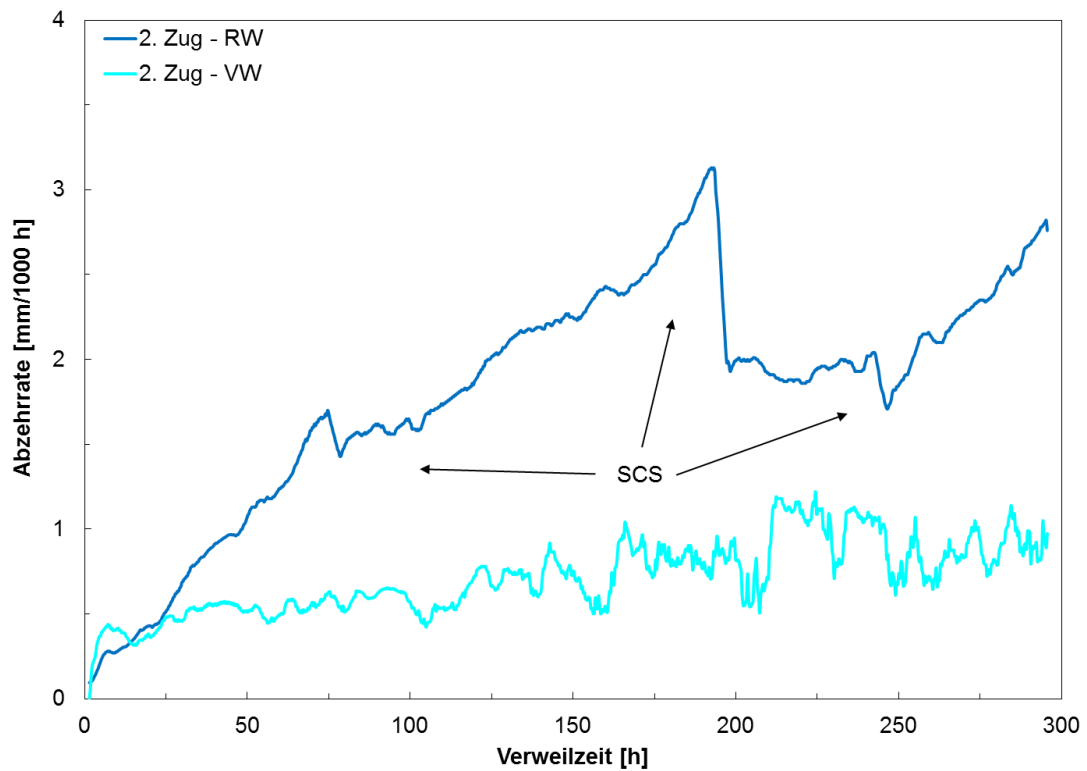
Im 1. Zug wurden ebenfalls Messungen an Positionen mit unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten durchgeführt. (vgl. auch Abbildung 4 - 23). Aus Gleichung (4 - 7) lassen sich die Abzehraten berechnen, die man bei den entsprechenden Rauchgas- und Rohrwandtemperaturen erwarten würde. Diese werden mit den gemessenen Abzehraten verglichen. In Abbildung 4 - 25 ist dazu der Quotient aus gemessenen und berechneten Abzehraten in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit aufgetragen.

Für den 1. Zug sind die Werte für Messungen bei den verschiedenen Rohrwandtemperaturen gezeigt. Für den 2. Zug war die Rohrwandtemperatur über die gesamte Messung konstant bei 430 °C. Daher sind für den 2. Zug die Werte des Massenverlusts statt der gemessenen Abzehrung aufgetragen<sup>27</sup>. Es zeigt sich prinzipiell eine Zunahme des Quotienten mit steigender Strömungsgeschwindigkeit. Allerdings ist diese von der Rauchgas- und Rohrwandtemperatur abhängig. Vergleicht man die Werte bei 430 °C Rohrwandtemperatur für den 1. und 2. Zug, so wird deutlich, dass der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit mit steigender Rauchgastemperatur zunimmt.

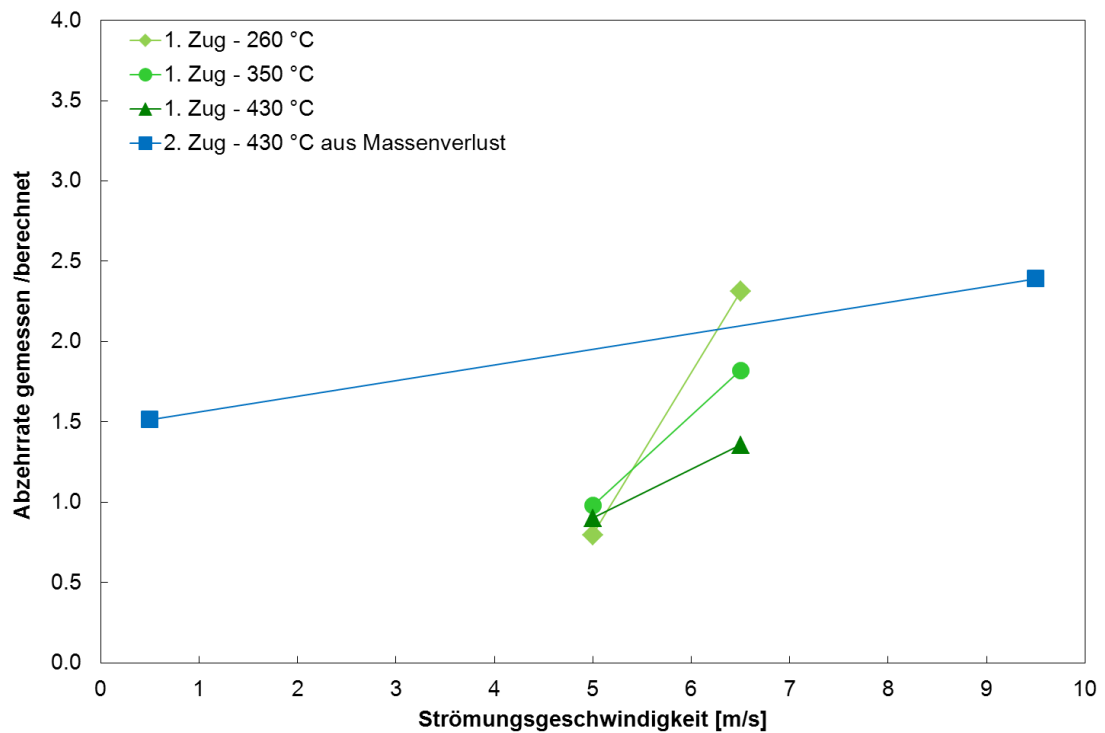
Ursächlich für den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit kann ein erhöhter Wärmeinput mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit auf die Beläge sein. Hieraus kann sich z. B. ein verändertes Temperaturprofil in den Korrosionsprodukten und Belägen ergeben. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass im 1. Zug bei der Messung mit 260 °C Rohrwandtemperatur der größte Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit beobachtet wird. In diesem Fall besteht die größte Temperaturdifferenz zwischen äußerem Belag und Rohroberfläche. Vorstellbar ist, dass dieser Gradient z. B. die Diffusionsprozesse begünstigt und sich damit die Abzehrrate in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit erhöht. Ein weiterer Effekt ist der erhöhte Antransport von korrosiven Chloriden bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten.

---

<sup>27</sup> Das ist für den 2. Zug sinnvoll, da vor allem an der RW aufgrund des SCS keine stationäre Abzehrrate während der Verweilzeit erreicht wurde.



**Abbildung 4 - 24:** Abhängigkeit der Abzehrung von der Verweilzeit (KLW-Messung) im 2. Zug an der RW und VW; beim SCS werden die Beläge teilweise entfernt



**Abbildung 4 - 25:** Vergleich zwischen gemessener Abzehrung und aus T-Einfluss berechneter Abzehrung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit

Die Ermittlung eines quantitativen Zusammenhangs für den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit ist hier nicht sinnvoll, da nur zwei Messpunkte pro Zug und Rohrwandtemperatur vorliegen. Die gezielte Variation der Strömungsgeschwindigkeit an einer Position konnte aufgrund des hohen technischen Aufwandes im Rahmen dieser Arbeit nicht realisiert werden. Aus den Daten lässt sich allerdings folgern, dass aufgrund des quantitativ unterschiedlichen Einflusses der Strömungsgeschwindigkeit, neben dieser und der Rauchgas- und Rohrwandtemperatur weitere Parameter, wie z. B. die Rauchgaszusammensetzung, einen Einfluss auf die Abzehrrate haben müssen. Hier sei im Hinblick auf die Ergebnisse der Partikeleinfangversuche auch auf die Größe und Zusammensetzung der im Rauchgas vorhandenen Partikel (siehe Kapitel 4.1) verwiesen.

### 4.2.5 Einfluss der Rauchgaszusammensetzung auf den Korrosionsangriff

Zur Reduktion der Abzehrrate wurde im GKS ein Additiv getestet, das dem Rauchgas zugesetzt worden ist. Das Additiv ChlorOut von der Vattenfall AG soll die Chloride in der Flugphase sulfatieren, das heißt vor der Deposition. Gasförmiges Cl in Form von HCl und Cl<sub>2</sub> liefert im Vergleich zu salzartigen Chloriden einen wesentlich geringeren Beitrag zur Korrosion (vgl. Kapitel 2.3.2).

ChlorOut besteht hauptsächlich aus Ammoniumsulfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Nach der Eindüsung zersetzt es sich zu NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O und SO<sub>3</sub>. SO<sub>3</sub> sulfatiert die Chloride schneller als SO<sub>2</sub> (ca. Faktor 1000) [Nordsieck 2009 b]

ChlorOut wurde über einen Zeitraum von 6 Tagen im GKS im 1. Zug kontinuierlich in den Rauchgasstrom eingebläst.

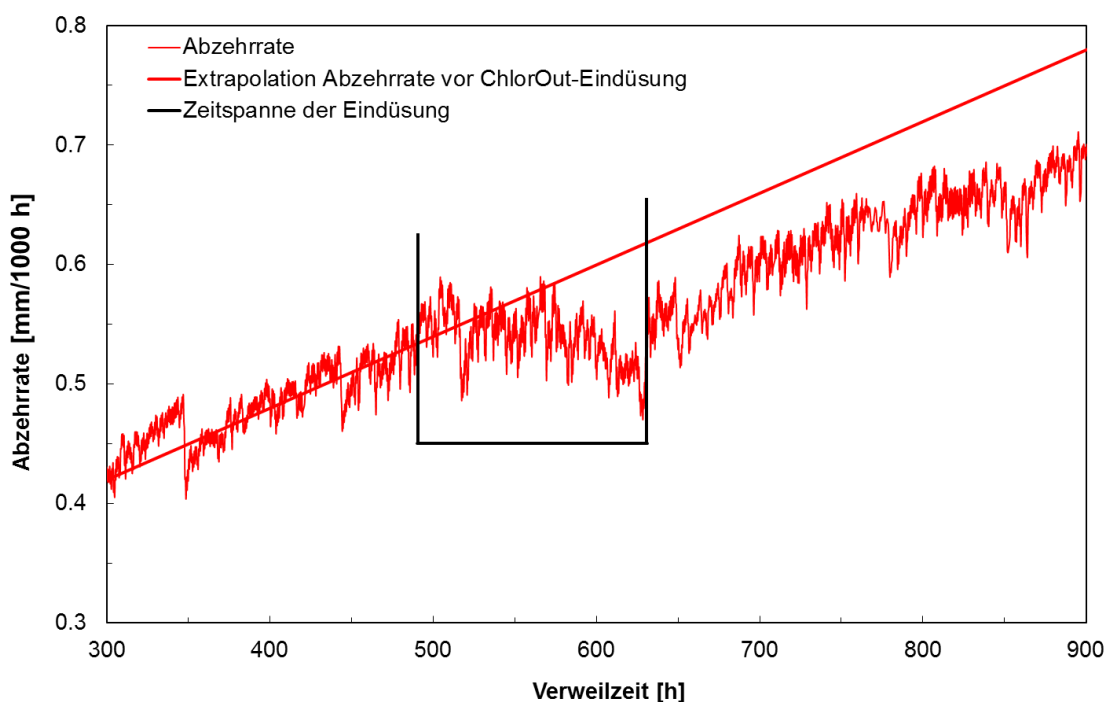
Die in-situ Alkalichlorid-Messung (IACM) der Vattenfall AG im 2. Zug ergab eine Absenkung um 30% im Vergleich zu einem normalerweise typischen Wert von ca. 70 mg/m<sup>3</sup>. [Nordsieck 2009 b] Zu beachten ist hierbei, dass mit der IACM nur der gasförmige Anteil der Chloride ermittelt werden kann.

Während des Einsatzes von ChlorOut wurde die Abzehrrate mit der Korrosionssonde mit KLV-Messungen im 3. Zug erfasst (siehe Abbildung 4 - 26). Da sich die Sonde noch nicht im Gleichgewicht befand, das heißt die Abzehrrate in Abhängigkeit von der Verweilzeit ansteigt, wird die Abzehrrate vor der Eindüsung durch eine Gerade extrapoliert. Dies ist gerechtfertigt, da die Abzehrrate nach der Eindüsung die gleiche Steigung hat wie vorher. Es ergibt sich eine Reduktion der Abzehrrate um ca. 10% am Ende der Eindüsung.

Interessant ist außerdem, dass der Effekt der Reduktion erst nach ca. 2 - 3 Tagen einsetzte. Da die Flugphase der Chloride vom Verbrennungsrost zu der Messstelle im 3. Zug im Bereich von einigen Sekunden liegt, kann dies nicht die Ursache für die Verzögerung sein. Vielmehr scheint die Einstellung eines neuen Gleichgewichts im Belag



einige Zeit in Anspruch zu nehmen. Eine plausible Erklärung ist, dass noch abgelagerte Chloride sulfatiert werden, und erst nach einigen Tagen der fehlende Nachschub von Cl die Abzehrung verringert. Variationen der Rauchgaszusammensetzung sollten daher längerfristig, das heißt mindestens in einem Zeitraum von einigen Tagen, erfolgen.



**Abbildung 4 - 26:** Abhängigkeit der Abzehrung von der Verweilzeit (KLW-Messung) im 3. Zug im GKS während der Eindüsung von ChlorOut der Vattenfall AG, nach [Maisch 2010 b]

#### 4.2.6 Einfluss der Betriebsparameter auf den Korrosionsangriff

Die Steuerung einer MVA erfolgt über Stellgrößen, die eine Vielzahl von Parametern beeinflussen, die für die Korrosion relevant sein können, wie z. B. die Rauchgastemperaturen, die Müllmenge und die Gaszusammensetzung (siehe Kapitel 2.1.1, Tabelle 2 - 1). Variationen in den Betriebsparametern sollten daher die Abzehrung beeinflussen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss des Rußblasens auf die Abzehrung untersucht. Rußblasen, das im 3. Zug zur Abreinigung der Überhitzer dient und ca. alle 8 h stattfindet, ist bei normalem Betrieb mit einer Absenkung der Last verbunden. Zur Absenkung der Last, das heißt der Frischdampfmenge, wird weniger Brennstoff auf den Verbrennungsrost gegeben, die Zugabe der Primärluft reduziert und somit der Volumenstrom des Rauchgases verringert. Grund für diese Maßnahme ist, dass auch beim zusätzlichen Eindüsen von Wasserdampf in den Kessel dieser sicher im Unterdruck

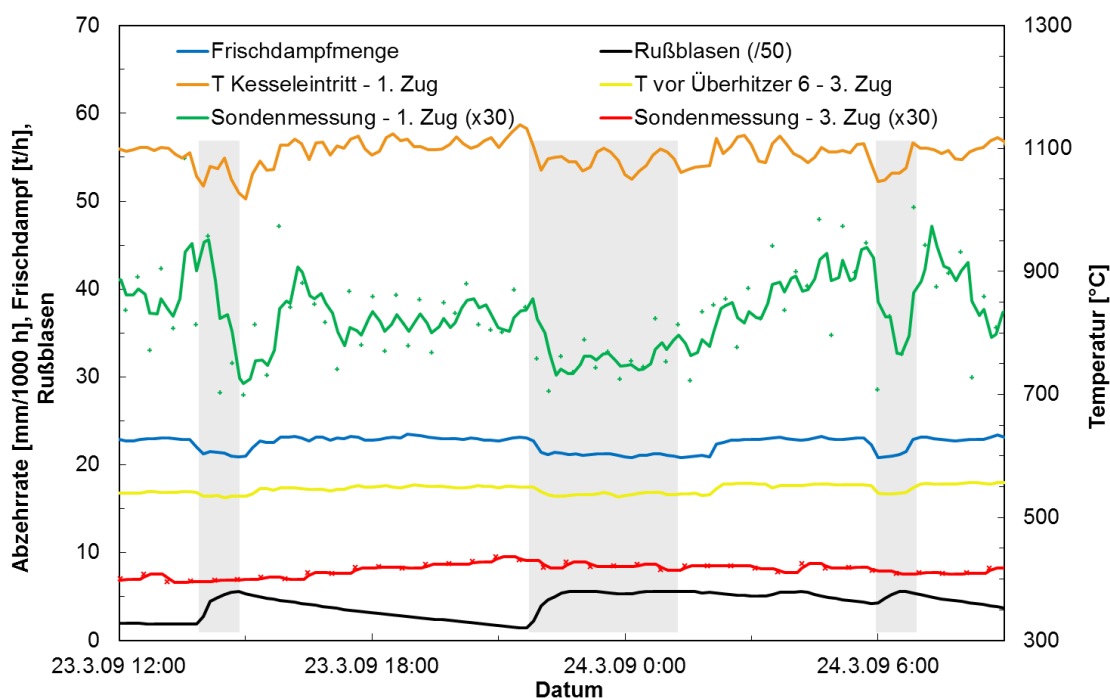
betrieben werden soll, so dass keine ungereinigten Abgase austreten. Die Leistungsabsenkung führt zu einer geringen Absenkung der Rauchgastemperatur.

Beim Rußblasen überlagern sich daher zwei Effekte: die eigentliche Abreinigung der äußeren Beläge auf den Überhitzern durch den Impuls des eingebrachten Wasserdampfes im 3. Zug und die Reduzierung der Rauchgastemperatur über den ganzen Kessel. Des Weiteren erhöht sich beim Rußblasen lokal der Wassergehalt im 3. Zug. Um diese Effekte voneinander zu trennen, wurden während KLV-Messungen mit Korrosionssonden im 1. und 3. Zug die Betriebsparameter Last und Rußblasen zeitlich voneinander entkoppelt.

### Lastabsenkung ohne Rußblasen

Für 24 Stunden wurden die Rußbläser direkt an der Sonde im 3. Zug deaktiviert. Die übrigen Rußbläser im 3. Zug waren aktiviert. Das heißt, es findet weiterhin ein zusätzlicher Eintrag von Wasserdampf im 3. Zug statt.

In Abbildung 4 - 27 sind die mit den Korrosionssonden gemessenen Abzehraten und die Betriebsparameter der MVA in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die Zeitspannen des Rußblasens bzw. der Lastabsenkung sind grau hinterlegt.



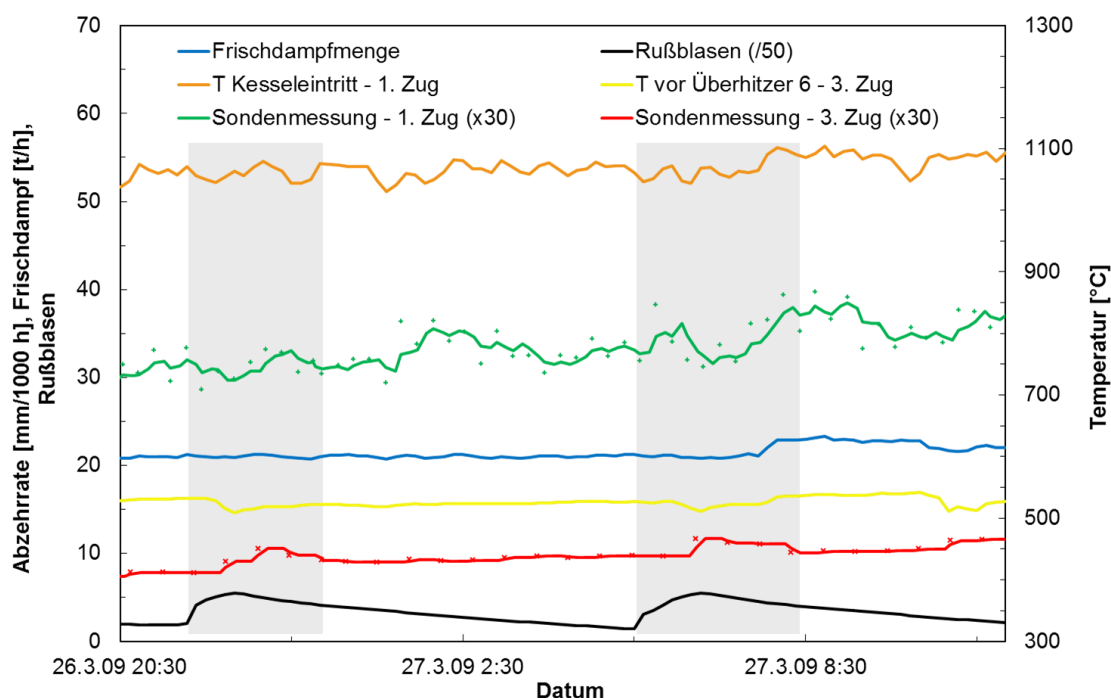
**Abbildung 4 - 27:** Abzehrrate (KLW-Messung) und Betriebsparameter in Abhängigkeit von der Verweilzeit während Lastabsenkung (Frischdampfmenge), KLW: Signal x30, Rußbläser (Signal /50) an der Messposition im 3. Zug deaktiviert; Rußblasen: Anstieg der schwarzen Kurve<sup>28</sup>, nach [Maisch 2010 a]

<sup>28</sup> Die Kurve zeigt die Temperaturmessung der Zuleitung der Rußbläser. Vor jedem Rußblasen wird die Leitung geheizt, um sicher zu stellen, dass nur überhitzter Wasserdampf in den Kessel eingedüst wird. Ab einer Temperatur von 250 °C startet das Rußblasen automatisch.

Die Lastabsenkung, die durch die Frischdampfmenge (blaue Kurve) beschrieben wird, verringert, wie oben erläutert, die Rauchgastemperatur im Kessel, wobei der Einfluss im 1. Zug ( $T$  Kesseleintritt, orange Kurve) sehr viel stärker ist, als im 3. Zug ( $T$  vor Überhitzer, gelbe Kurve). Der Effekt der Lastabsenkung wirkt sich daher über die Kopplung an die Rauchgastemperatur (wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben) reduzierend auf die Abzehrrate im 1. Zug (Sondenmessung 1. Zug, grüne Kurve) aus. Auf die Abzehrrate im 3. Zug (rote Kurve) wird erwartungsgemäß kein Einfluss beobachtet. (siehe auch [Maisch 2010 a])

### Rußblasen ohne Lastabsenkung

In einem zweiten Versuch wurde das Rußblasen ohne Lastabsenkung durchgeführt. In Abbildung 4 - 28 sind die Abzehraten der Korrosionssonde und die Betriebsparameter der MVA in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Es zeigt sich erwartungsgemäß kein Einfluss auf die Rauchgastemperatur im 1. Zug und somit auch nicht auf die Abzehrrate im 1. Zug. Im 3. Zug ist ein leichter Abfall der Rauchgastemperatur nach dem Rußblasen zu erkennen, der vermutlich durch den vergleichsweise kalten Wasserdampf verursacht wird. An der Sonde im 3. Zug wird mit einem Zeitversatz von ca. 40 - 60 min ein leichter Anstieg der Abzehrrate beobachtet.



**Abbildung 4 - 28:** Abzehrrate (KLW-Messung) und Betriebsparameter in Abhängigkeit von der Verweilzeit während Rußblasen ohne Lastabsenkung (Frischdampfmenge), KLW: Signal x30, Rußbläser Signal /50; Rußblasen: Anstieg der schwarzen Kurve, nach [Maisch 2010 a]

Die Erhöhung der Abzehrrate im 3. Zug während des Rußblasens ist somit gegenläufig zum thermischen Einfluss durch die Rauchgastemperatur und kann folgende drei Ursachen haben:

- Es könnte ein erhöhter Antransport von Cl zur Korrosionsfront durch die Ausbildung von kleinen Rissen in den Korrosionsprodukten und Belägen aufgrund von thermischen Spannungen, verursacht durch das Rußblasen, stattfinden. Von Christl et al. [Christl 1989] wird allerdings bei den entsprechenden Bedingungen beim Abkühlen von Eisenoxidschichten kein Auftreten von Mikrorissen beobachtet.
- Das zusätzlich eingebrachte Wasser könnte die im Belag ablaufenden Reaktionen beeinflussen. Bei Maisch et al. [Maisch 2010 a] konnte allerdings keine direkte zeitliche Korrelation zwischen dem Anstieg des H<sub>2</sub>O-Gehalts im Rauchgas und der Abzehrrate beobachtet werden.
- Ein erhöhter Antransport von Cl zur Korrosionsfront könnte durch eine verminderte Barrierewirkung der äußeren Beläge, die beim Rußblasen abgereinigt werden stattfinden. Dies scheint die plausibelste Erklärung zu sein.

## 4.3 Korrosionsprodukte und Beläge im GKS

Nach den elektrochemischen Messungen werden die Korrosionsprodukte und teilweise die Beläge auf den Korrosionssonden im 1. und 2. Zug des GKS analysiert. In diesem Kapitel wird diskutiert, inwieweit Parameter, die die Abzehrrate beeinflussen, wie die Rauchgastemperatur und Strömungsgeschwindigkeit, auch einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Korrosionsprodukte und Beläge haben.

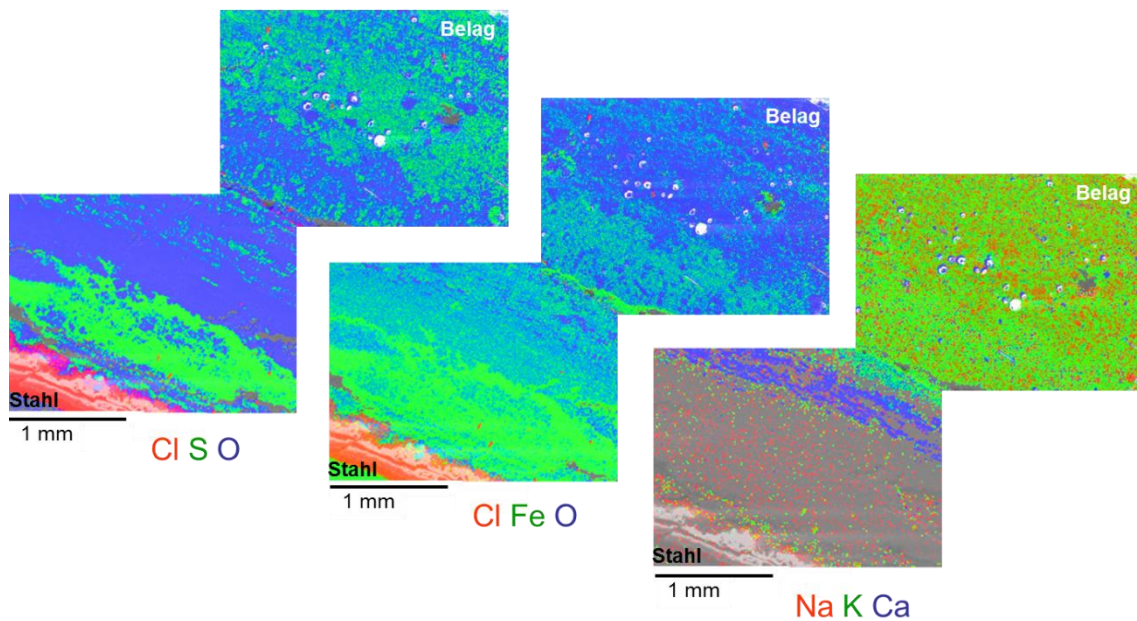
### 4.3.1 Einfluss der Rauchgastemperatur auf die Korrosionsprodukte

Mit den elektrochemischen Messungen der Korrosionssonde konnte der Einfluss der Rauchgastemperatur auf die Abzehrrate quantifiziert werden (vgl. Kapitel 4.2.3).

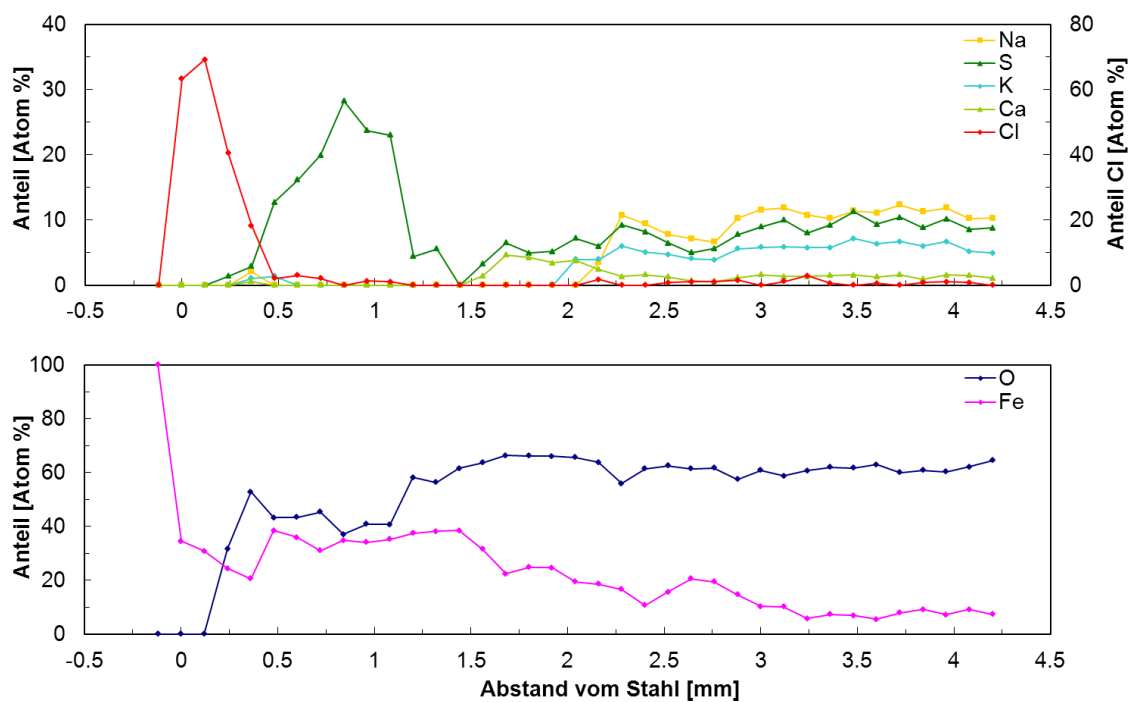
Abbildung 4 - 29 zeigt die Analyse der Korrosionsprodukte und Beläge auf dem Sensor im GKS im 1. Zug bei 970 °C nach 360 h Verweilzeit, die mit REM und EDX durchgeführt wurde. Es bildet sich die auch im 3. Zug bei 530 °C Rauchgastemperatur typischerweise beobachtete Schichtstruktur aus (vgl. Kapitel 2.3.1, Abbildung 2 - 12). Allerdings ist die  $\text{FeCl}_2$ -Schicht direkt am Stahl mit ca. 560 µm Dicke sehr viel stärker ausgeprägt als im 3. Zug. Dort beträgt die Dicke nach 200 h ca. 100 - 250 µm. Die  $\text{FeS}_2$ -Schicht ist ebenfalls sehr viel stärker ausgeprägt als bei bisherigen Beobachtungen. Die darauffolgende erste Oxidschicht besteht fast nur aus Fe, O und S. Insgesamt fällt auf, dass in den inneren Schichten kaum Alkali-, Erdalkalichloride und Sulfate zu finden sind. Alkali- und Erdalkalisulfate werden in den äußeren Bereichen des Korrosionsprodukts bzw. des Belags gefunden. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Oxidschicht im 1. Zug sehr kompakt aufwächst. Die Bildung der  $\text{FeS}_2$ -Schicht unterstützt diese These, da sie nur bei geringen Sauerstoffpartialdrücken thermodynamisch stabil ist (vgl. Kapitel 2.3.3, Abbildung 2 - 22). Insgesamt zeigt die Oxidschicht eine deutliche Zweiteilung. Dies kann vermutlich auf die Bildung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  innen in den Korrosionsprodukten bei vergleichsweise niedrigerem  $\text{O}_2$ -Partialdruck und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in den äußeren Bereichen zurückgeführt werden.

In Abbildung 4 - 30 sind die Konzentrationsprofile dargestellt. Es wird nochmals deutlich, dass die  $\text{FeCl}_2$ -Schicht sehr rein ist, das heißt zu einem Großteil aus Fe und Cl besteht.

Die hohe Abzehrrate im 1. Zug bei einer hohen Rauchgastemperatur von 970 °C geht also mit einer vergleichsweise stark ausgeprägten  $\text{FeCl}_2$ -Schicht einher.



**Abbildung 4 - 29:** Elementverteilung-Überlagerung auf der Anströmseite im 1. Zug nach 360 h Verweilzeit, kugelförmige weiße Strukturen: hauptsächlich Sulfate und Silikate, nach [Maisch 2010 a]

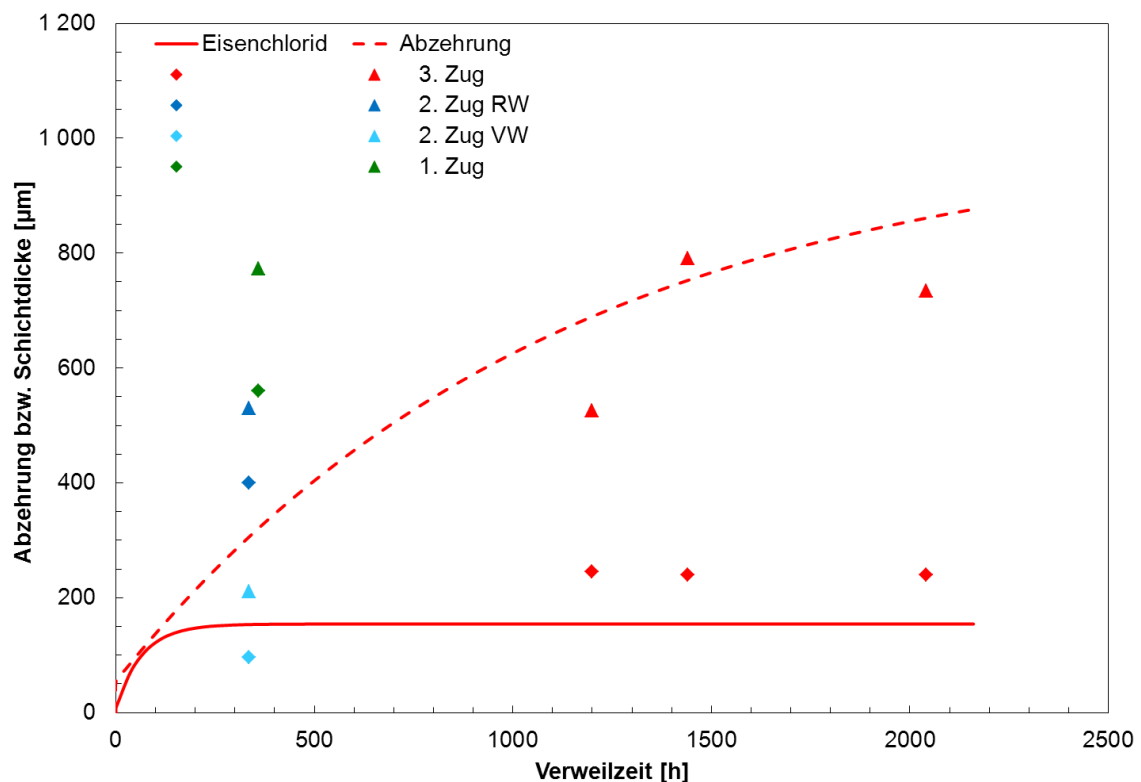


**Abbildung 4 - 30:** Konzentrationsprofil auf der Anströmseite im 1. Zug nach 360 h Verweilzeit, nach [Maisch 2010 a]

Diese Ergebnisse bestätigen die Überlegungen in Kapitel 4.2.3 zur thermischen Aktivierung der Prozesse außen am Belag durch die Rauchgastemperatur. Dort wurde vorgeschlagen, dass die Rauchgastemperatur z. B. die Sulfatierung der Chloride beeinflusst. Der erhöhte Cl-Gehalt in Form der dickeren  $\text{FeCl}_2$ -Schicht bei vergleichsweise höherer Rauchgastemperatur bestätigt, dass eine erhöhte Freisetzung von Cl au-

ßen am Belag einen direkten Einfluss auf die Korrosionsprodukte hat und einen stärkeren Korrosionsangriff verursacht.

Von B. Waldmann [Waldmann 2007 a] (siehe Kapitel 2.3.3) wurde die Dicke der  $\text{FeCl}_2$ -Schicht, sowie die Abzehrung am Massenverlusting für den 3. Zug im GKS in Abhängigkeit von der Verweilzeit bestimmt. In Abbildung 4 - 31 sind die Werte für Messungen im 1., 2. und 3. Zug, die im Rahmen dieser Arbeit ermittelt wurden, mit den Fits der Daten von B. Waldmann verglichen. Für die Dicke der  $\text{FeCl}_2$ -Schicht im 3. Zug wurde von Waldmann nach 200 h ein stabiler Wert von 100 - 250  $\mu\text{m}$  angegeben. Der Wertebereich für den 3. Zug aus dieser Arbeit beträgt 240 - 245  $\mu\text{m}$  und liegt damit in dem von B. Waldmann ermittelten Bereich. Für die Abzehrung wird eine Streuung der Werte gefunden, die auch schon bei den Werten von B. Waldmann beobachtet wird (vgl. Abbildung 2 - 21).



**Abbildung 4 - 31:** Abzehrungen am Massenverlusting und Dicke der  $\text{FeCl}_2$ -Schicht in Abhängigkeit von der Verweilzeit im 1., 2. und 3. Zug sowie Fits der Daten aus dem 3. Zug von B. Waldmann [Waldmann 2007 a]

Für den 1. Zug wird nach 360 h Verweilzeit eine Dicke der  $\text{FeCl}_2$ -Schicht von ca. 560  $\mu\text{m}$  bestimmt, was dem 2,2-fachen Wert des 3. Zuges entspricht. Schätzt man aus Abbildung 4 - 31 die Abzehrung im 3. Zug zu diesem Zeitpunkt auf ca. 350  $\mu\text{m}$  ab, so ergibt sich für die Abzehrungen ein Faktor von ebenfalls 2,2 beim Vergleich der beiden Züge.

Für den 2. Zug an der RW wird nach 336 h eine  $\text{FeCl}_2$ -Schicht von ca. 400  $\mu\text{m}$  Dicke gefunden, was einem 1,6-fachen Wert im Vergleich zum 3. Zug entspricht. Für die Abzehrung beträgt der Faktor ebenfalls 1,6.

Für den 2. Zug an der VW, an dem eine geringere Strömungsgeschwindigkeit im Vergleich zur RW und daher auch eine geringere Abzehrung vorliegt (vgl. Kapitel 4.2.4) wird eine Dicke der  $\text{FeCl}_2$ -Schicht von 96  $\mu\text{m}$  nach 336 h gefunden. Dies entspricht einem Faktor von 0,5 im Vergleich zum 3. Zug entspricht. Beim Vergleich der Abzehrung ergibt sich ein Faktor von 0,6.

Aus den Vergleichen der Dicke der  $\text{FeCl}_2$ -Schicht und der Abzehrung wird deutlich, dass die Dicke der Schicht als Indikator für die Stärke des Korrosionsangriffs herangezogen werden kann. Hierbei ist zu beachten, dass aufgrund der geringen Datenmenge keine statistische Absicherung vorliegt.

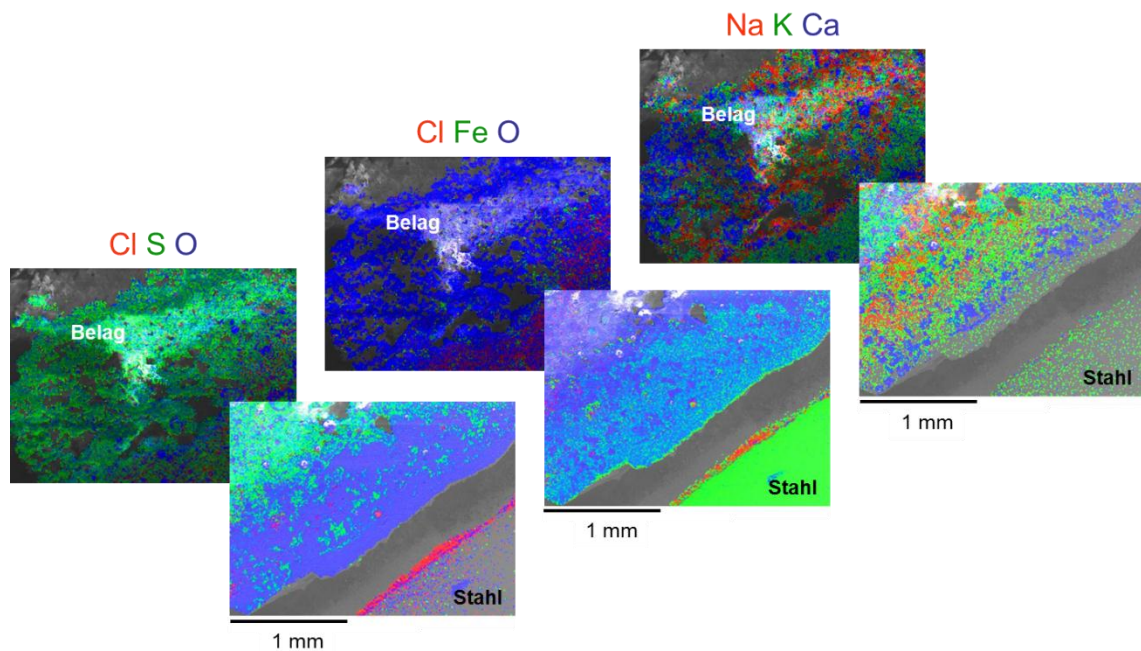
### **4.3.2 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit des Rauchgases auf die Korrosionsprodukte und Beläge**

Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit wurde im 2. Zug mit Messungen der Korrosionssonde an der VW (sehr geringe Strömungsgeschwindigkeit, ca. 0,5 m/s) und an der RW (sehr hohe Strömungsgeschwindigkeit, ca. 9,5 m/s) untersucht (vgl. Kapitel 4.2.4).

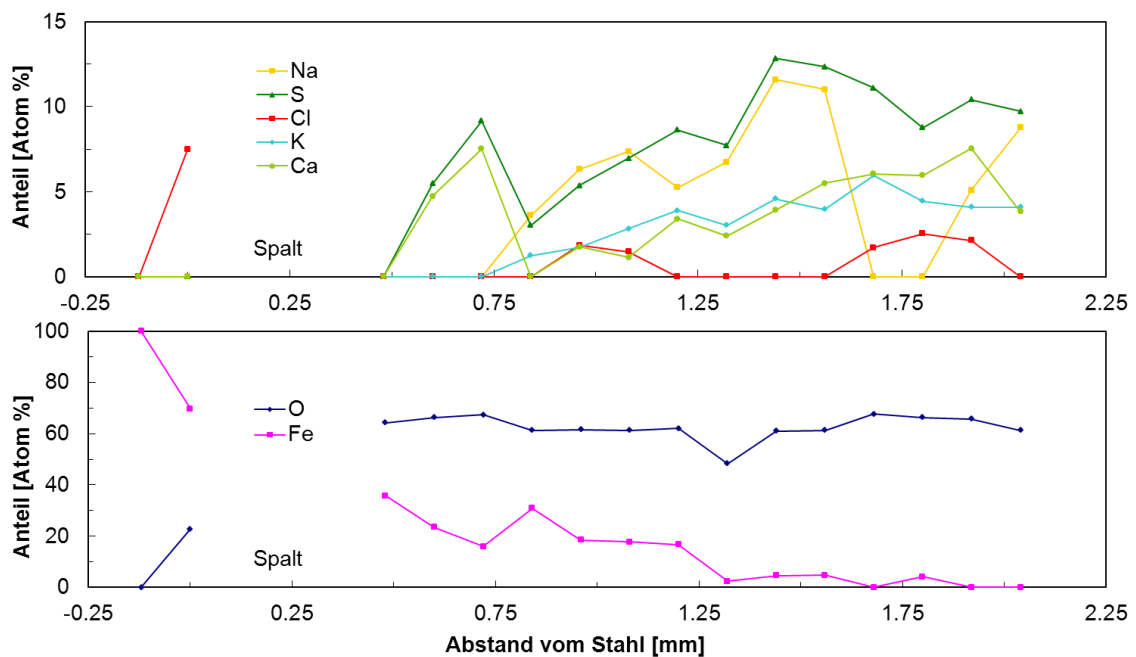
#### **Korrosionsprodukte und innerer Belag**

Bei der Elementanalyse der Sonde an der VW im 2. Zug (siehe Abbildung 4 - 32) wird nur eine sehr dünne  $\text{FeCl}_2$ -Schicht direkt am Stahl beobachtet. Bei der Präparation für die Analyse mit dem Mikroskop ging hier Material verloren, was zur Bildung eines Spaltes führt. Erfahrungsgemäß haften die inneren Schichten der Korrosionsprodukte recht gut am Stahlring, so dass es sich hierbei kaum um den Verlust von  $\text{FeCl}_2$  handeln dürfte. Die Oxidschichten sind zu erkennen, allerdings sind sie im Vergleich zur Messung im 1. Zug (vgl. Kapitel 4.3.1) stark mit Alkali- und Erdalkaliverbindungen durchsetzt, wie auch das Konzentrationsprofil in Abbildung 4 - 33 zeigt. (Siehe auch [Maisch 2010 a]) Sowohl die sehr schwach ausgeprägte  $\text{FeCl}_2$ -Schicht, als auch die dünnen und im inneren Bereich mit Na, K und Ca durchsetzten Oxidschichten deuten auf einen vergleichsweise geringen Korrosionsangriff hin. Der geringe Korrosionsangriff wird auf den geringen Antransport von korrosionsrelevanten Chloriden aufgrund der niedrigen Strömungsgeschwindigkeit von ca. 0,5 mm/s zurückgeführt.





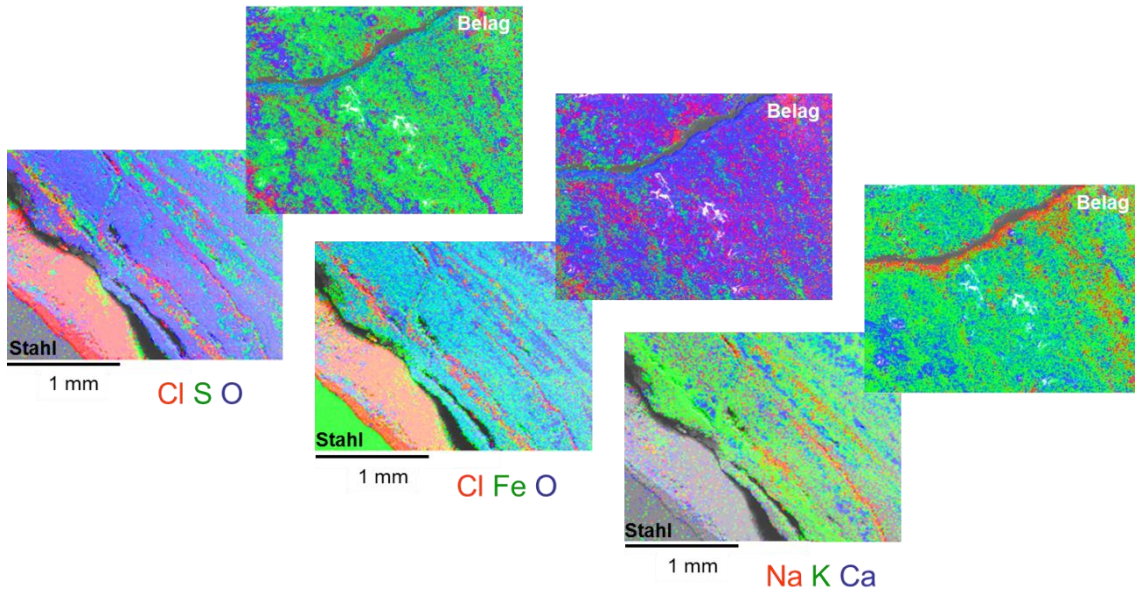
**Abbildung 4 - 32:** Elementverteilung-Überlagerung auf der Anströmseite im 2. Zug VW nach 336 h Verweilzeit, Korrosionsprodukte und innerer Belag, nach [Maisch 2010 a]



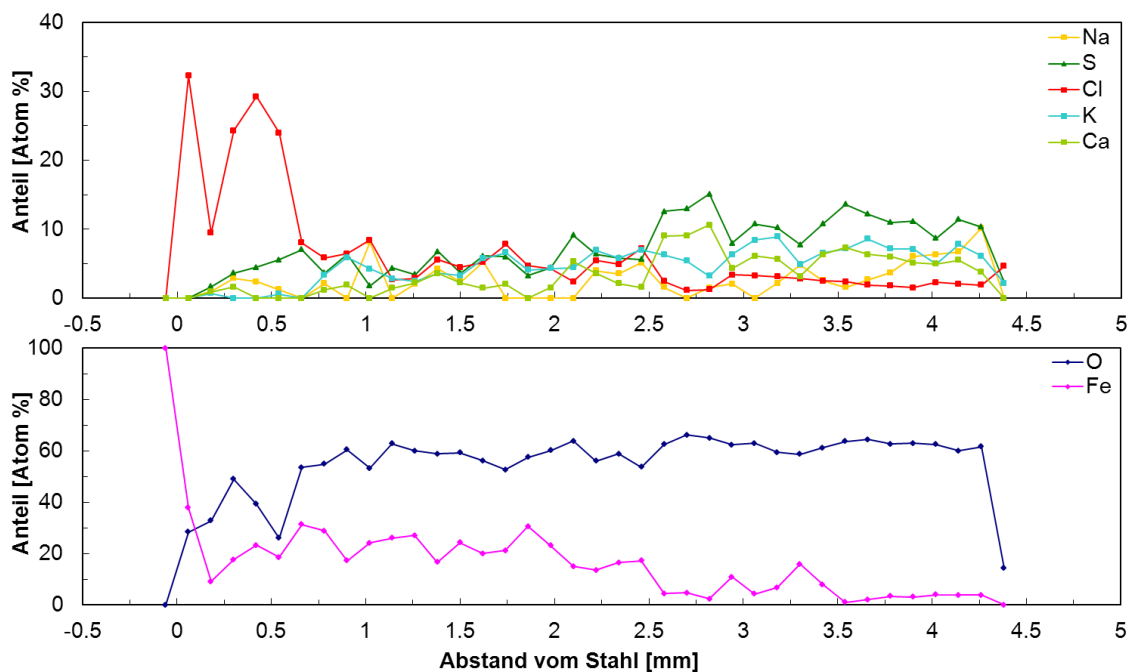
**Abbildung 4 - 33:** Konzentrationsprofil der Korrosionsprodukte und des inneren Belags auf der Anströmseite im 2. Zug VW nach 336 h Verweilzeit; am Spalt ging das Korrosionsprodukt präparationsbedingt verloren; der starke Abfall von Na bei ca. 1,75 mm ist durch die inhomogene Zusammensetzung des Belags bedingt, nach [Maisch 2010 a]

An der Sonde auf der RW mit der höheren Strömungsgeschwindigkeit hat sich direkt am Stahl, wie erwartet eine dicke  $\text{FeCl}_2$ -Schicht ausgebildet (vgl. Abbildung 4 - 34), die mit ca. 400  $\mu\text{m}$  (vgl. Abbildung 4 - 35) ähnlich zum 1. Zug mit 560  $\mu\text{m}$  (vgl. Kapitel

4.3.1) wieder dicker ist, als die im 3. Zug beobachtete von ca. 240  $\mu\text{m}$ . Die Oxidschicht ist etwas von Alkali- und Erdalkaliverbindungen durchzogen. An einem Riss weiter außen im Belag scheint sich bevorzugt Na und O angelagert zu haben. (Siehe auch [Maisch 2010 a])



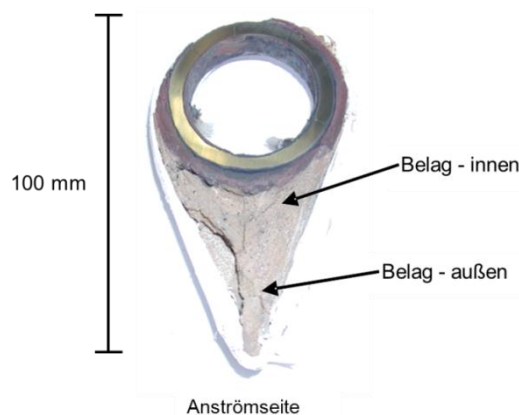
**Abbildung 4 - 34:** Elementverteilung-Überlagerung auf der Anströmseite im 2. Zug RW nach 336 h Verweilzeit, Korrosionsprodukte und innerer Belag, nach [Maisch 2010 a]



**Abbildung 4 - 35:** Konzentrationsprofil auf der Anströmseite im 2. Zug RW nach 336 h Verweilzeit der Anströmseite, Korrosionsprodukte und innerer Belag, nach [Maisch 2010 a]

### Vergleich der Beläge

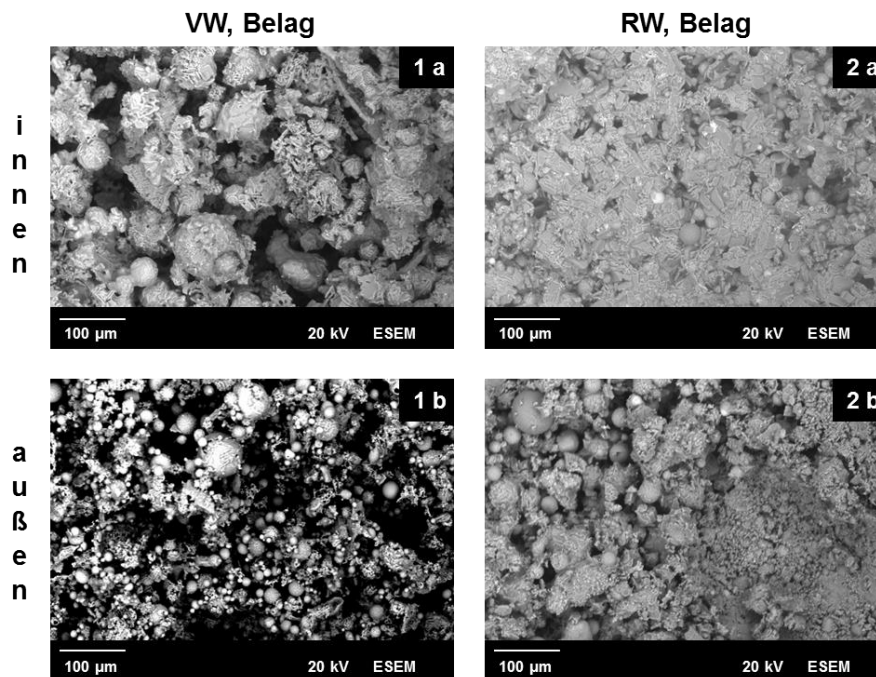
Bei den Sonden im 2. Zug wurde, unabhängig von dem stark unterschiedlichen Korrosionsangriff an beiden Positionen, ein stark ausgeprägter Belag auf der Anströmseite gefunden, der auch beim Ausbau erhalten werden konnte. Mit einem Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM), einem REM mit dem auch elektrisch nicht leitende Oberflächen analysiert werden können, wurden die Beläge beider Sonden analysiert. Hierbei wird jeweils ein rohrnaher und ein entfernter Bereich (bezeichnet mit „Belag - innen“ und „Belag - außen“) untersucht (vgl. Abbildung 4 - 36).



**Abbildung 4 - 36:** Präparierter Ring der Korrosionssonde an der RW im 2. Zug nach 336 h Verweilzeit, für die Belagsbilder werden Stücke innen und außen am Belag untersucht, nach [Maisch 2010 a]

Bereits bei der Präparation fiel auf, dass die Beläge der Sonde an der VW deutlich lockerer sind als die der Sonde an der RW. Sie haben an der VW eine sandartige Konsistenz und zerbröseln beim Auseinanderbauen des Sensors, während die Beläge an der RW sehr kompakt sind und mit einer Säge durchtrennt werden müssen. Dieser Eindruck bestätigt sich auch in den ESEM-Bildern (siehe Abbildung 4 - 37). In den Belägen beider Sonden werden kugelförmige Strukturen gefunden. An der Sonde an der VW (vgl. Abbildung 4 - 37, 1a und b) setzt sich der Belag innen und außen aus einer lockeren Packung der Kugeln zusammen. Auf den Oberflächen der Kugeln sind kleinere Partikel angelagert. An der RW (vgl. Abbildung 4 - 37, 2a und b) sind die Zwischenräume der Kugeln stärker mit plättchenförmigen Strukturen ausgefüllt. Zum Teil sind die großen Kugeln kaum mehr zu identifizieren. Mit den Ergebnissen der Partikeleinfangversuche (vgl. Kapitel 4.1.1) können die großen Kugeln als Primärpartikel identifiziert werden, auf denen sich die Sekundärpartikel abgeschieden haben. Die plättchenartigen Strukturen werden nach dieser Interpretation daher von den Chloriden und Sulfaten gebildet. Bei der Sonde an der RW mit der höheren Abzehr率 sind sowohl innen, wie auch außen im Belag deutlich mehr Sekundärpartikel zu finden, was auf den erhöhten Antransport der korrosionsrelevanten Chloride zurückgeführt wird.

Die Dicke der Beläge ist an beiden Sonden ähnlich, bei der Sonde an der RW wird jedoch ein deutlich kompakterer Belag gefunden.



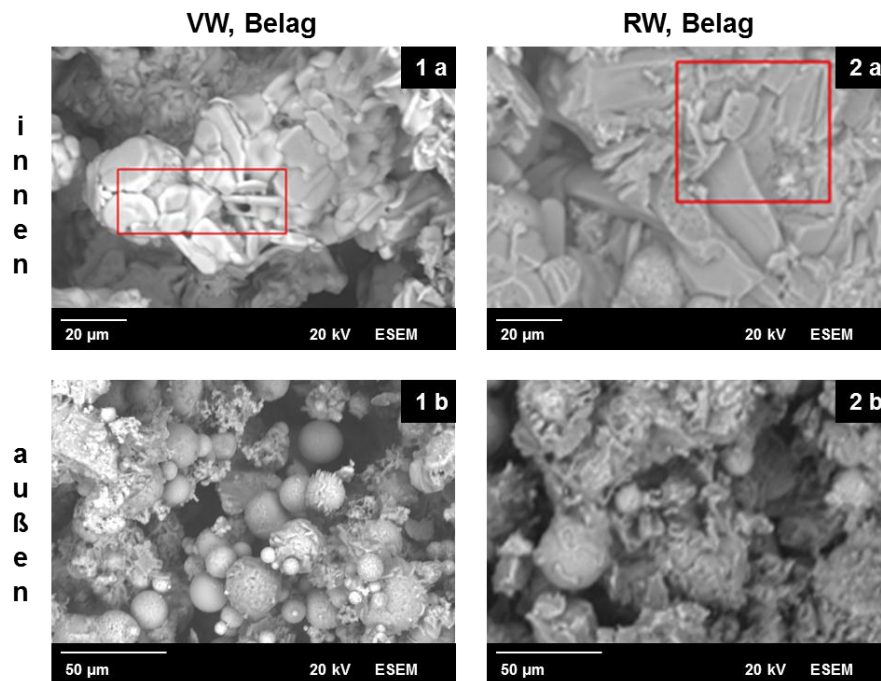
**Abbildung 4 - 37:** Morphologie des Belags auf der Anströmseite der Sonden im 2. Zug an der VW und RW nach 336 h Verweilzeit, aufgenommen mit dem ESEM, nach [Maisch 2010 a]

Die Elementzusammensetzung der Beläge wurde in den in Abbildung 4 - 38 gezeigten Bereichen ermittelt. Es zeigt sich, dass die Sonde an der RW einen höheren Gehalt an Na und einen geringeren an Ca aufweist (siehe Abbildung 4 - 39). Das kann auf den vergleichsweise höheren Gehalt von Sekundärpartikeln an der RW zurückgeführt werden, da diese überwiegend aus NaCl und KCl und deren Sulfaten bestehen (vgl. Kapitel 4.1.1). Sie lagern sich in den Zwischenräumen der Primärpartikel, die Ca und Si enthalten, an.

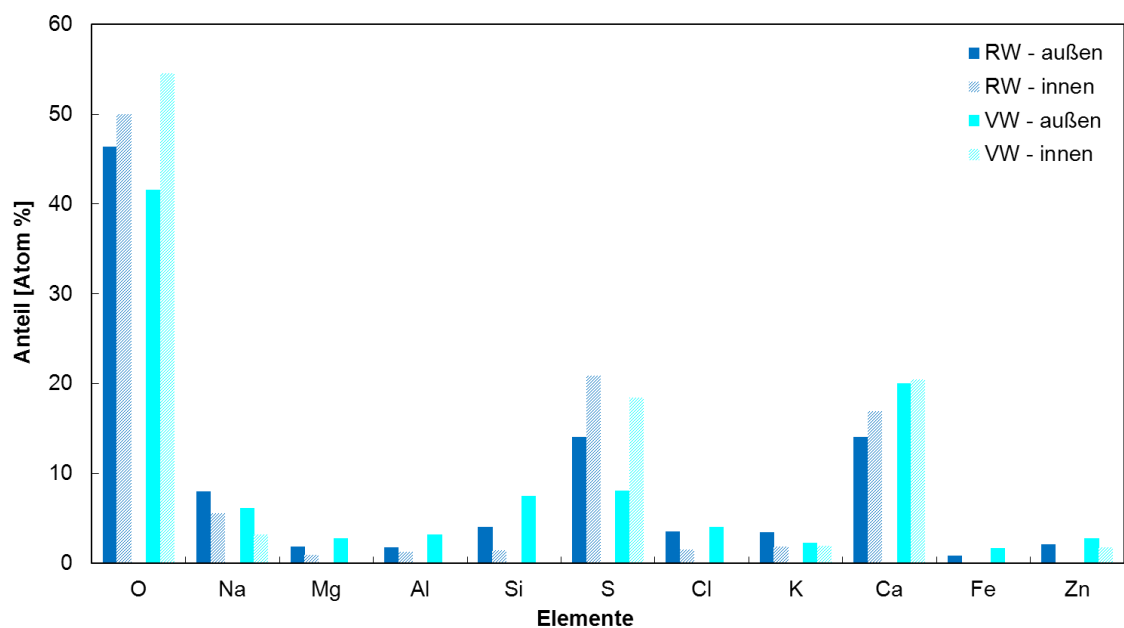
Der S-Gehalt nimmt bei beiden Sonden von außen nach innen zu. Bei Cl verhält es sich genau umgekehrt. An der Sonde an der VW wird innen gar kein Cl gefunden. Diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass sich die reaktiven Chloride außen an den Belägen ablagern und dann sulfatiert werden. Die Sulfate werden dann von sich neu bildenden Belägen überwachsen, so dass innen im Belag eher Sulfate als Chloride zu finden sind.

Mit diesen Analysen kann gut gezeigt werden, dass die beim Partikeleinfang auf inerten Substraten gefundenen Partikel (vgl. Kapitel 4.1.1), in gleicher Form in den Belägen vorliegen. Die kugelförmigen größeren Strukturen im Bereich von einigen zehn Mikrometern sind hauptsächlich Silikate und Oxide, die einen hohen Ca-Anteil haben. Entweder sind deren Oberflächen relativ sauber, oder von NaCl und KCl bzw. deren Sulfaten bedeckt. Sie dienen während der Flugphase im Kessel oder nach Deposition

als Kondensationskeime für die Chloride. In den Belägen werden die Zwischenräume der großen Partikel dann je nach Antransport, das heißt Strömungsgeschwindigkeit, aus dem Rauchgas unterschiedlich mit Sekundärpartikeln aufgefüllt. (siehe [Maisch 2010 a])



**Abbildung 4 - 38:** Morphologie des Belags auf der Anströmseite der Sonden im 2. Zug an der VW und RW nach 336 h Verweilzeit aufgenommen mit dem ESEM; Elementzusammensetzung: 1a und 2a im rot markierten Bereich, 1b und 2b über gesamten Bildbereich ermittelt, nach [Maisch 2010 a])



**Abbildung 4 - 39:** Vergleich der Elementzusammensetzung der Beläge, nach [Maisch 2010 a])



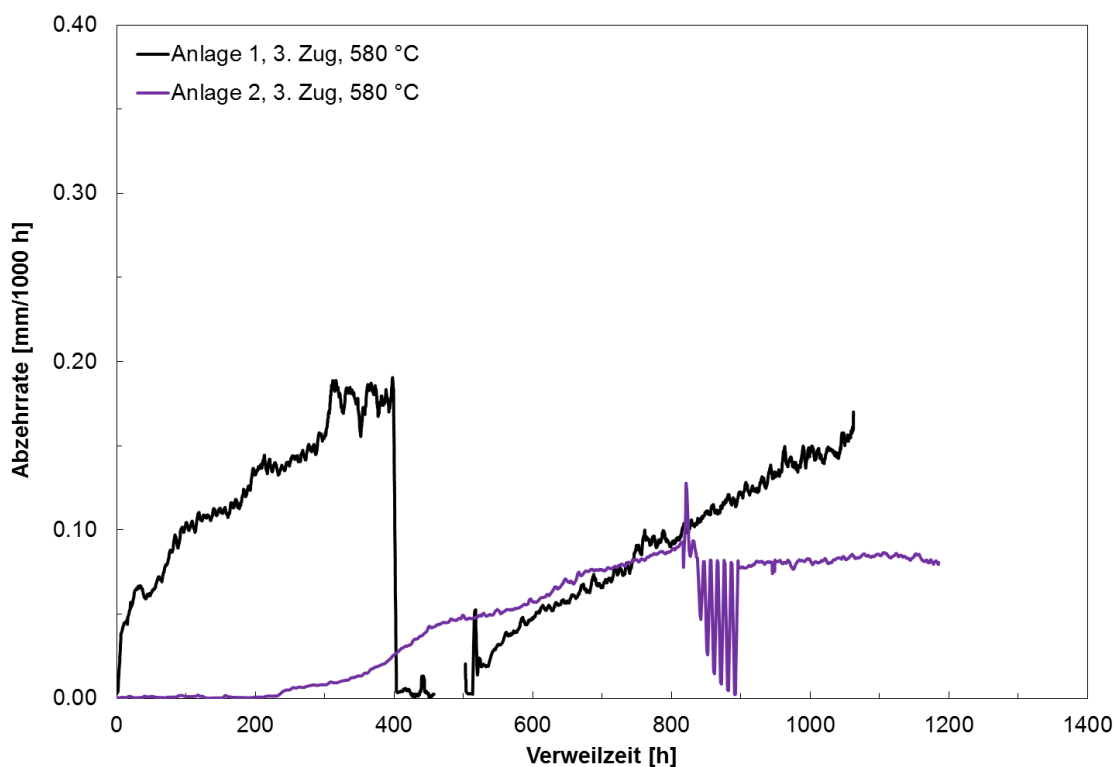
## 4.4 Messungen in anderen Müllverbrennungsanlagen

Zusätzlich zu den Messungen im GKS wurden an drei weiteren MVA elektrochemische KLV-Messungen bzw. Analysen der Korrosionsprodukte und Beläge durchgeführt [Maisch 2010 a]. Die MVA sind in Kapitel 3.2 beschrieben.

### 4.4.1 Elektrochemische Messungen

Beim Vergleich der elektrochemischen KLV-Messungen ist zu beachten, dass die Parameter, wie z. B. die Strömungsgeschwindigkeit, für die Vergleichsanlagen nicht bekannt sind. Die Rauchgastemperatur wurde vom Betreiber mitgeteilt, jedoch nicht, wie im Fall des GKS, ermittelt.

Abbildung 4 - 40 zeigt exemplarisch die elektrochemischen Messungen der Anlagen 1 und 2 bei ca. 580 °C Rauchgastemperatur. (s. auch [Maisch 2010 a])



**Abbildung 4 - 40:** Abzehrung in Abhängigkeit von der Verweilzeit (KLV-Messungen) in Anlage 1 und 2 bei ca. 580 °C Rauchgastemperatur, nach [Maisch 2010 a]

Die Messung an Anlage 1 zeigt den typischen Anstieg in der Anfangsphase während der Elektrolytbildung (schwarze Kurve). In der Verweilzeit zwischen ca. 400 und 520 h fand ein starker Abfall der Abzehrung statt. Dieser wird auch in der Sensortemperatur beobachtet. Die Ursache ist nicht bekannt. Nachdem die Sonde die Rohrwandtempera-

tur von 430 °C nach ca. 520 h Verweilzeit wieder erreicht hatte, stieg die Abzehrrate wieder an. Allerdings wurde bis zum Ende der Messungen kein stationärer Wert erreicht. Dies deutet darauf hin, dass sich bis zu diesem Zeitpunkt kein Gleichgewicht in den Korrosionsprodukten und Belägen eingestellt hat.

In Anlage 2 steigt die Abzehrrate (lila Kurve) ebenfalls während der Elektrolytbildung an. Zwischen ca. 825 und 900 h Verweilzeit wurden Variationen in der Sensortemperatur zur Ermittlung der Aktivierungsenergie durchgeführt.

Im Vergleich wird in Anlage 2 eine geringere Steigung beobachtet. Da bis zum Ende der Messung ein stationärer Wert erreicht wurde, kann auf stabile Verhältnisse in den Korrosionsprodukten und Belägen und somit auf einen sehr geringen Korrosionsangriff geschlossen werden. Dies bestätigt auch die nach der Messung am Massenverlustring ermittelte Abzehrrate, die mit 0,05 mm/1000 h einen sehr geringen Wert aufweist und lediglich 17% des im GKS ermittelten Wertes von 0,3 mm/1000 h (vgl. Kapitel 4.2.2) beträgt. Die Steigung der Abzehrrate in Anlage 1 ist im Vergleich zu Anlage 2 höher, allerdings werden aufgrund des oben beschriebenen Einbruchs der Sensortemperatur keine stabilen Bedingungen erreicht. Im Vergleich zum GKS zeigt sich ein deutlich geringerer Korrosionsangriff beim Vergleich der Massenverlustringe. Es werden mit 0,13 mm/1000 h lediglich 45% des im GKS ermittelten Wertes erreicht.

Es kann somit gezeigt werden, dass trotz der etwas höheren Rauchgastemperatur in den Anlagen 1 und 2 (580 °C im Vergleich zu 530 °C im GKS) eine geringere Abzehrrate an den Anlagen 1 und 2 vorliegt. Aufgrund von fehlenden Daten kann leider nicht geklärt werden, welche Rolle die Strömungsgeschwindigkeit hier spielt. Die Abzehrdaten für alle Messungen in den Vergleichsanlagen sind in Tabelle 4 - 4 zusammengefasst.

**Tabelle 4 - 4:** Abzehrdaten in den anderen MVA, ermittelt jeweils nach Verweilzeiten über 1000 h, nach [Maisch 2010 a]

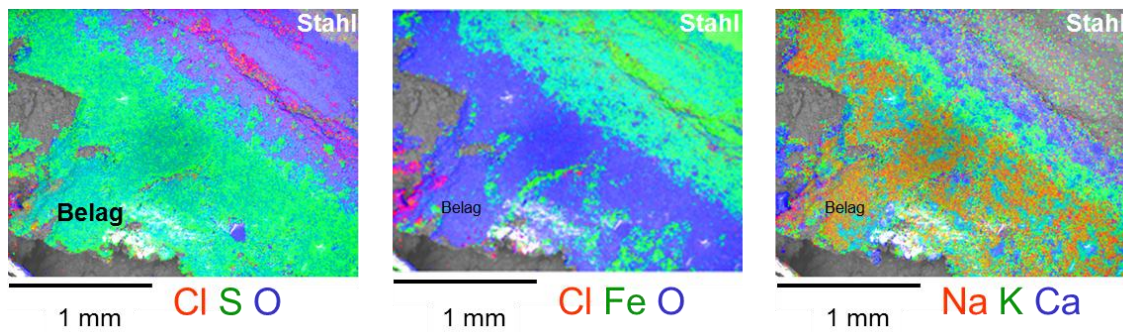
Anlage	Zug	Rauchgas- temperatur [°C]	Abzehrrate am Massenverlustring [mm/1000 h]
1	2	650	0,78
	3	580	0,13
2	3	650	0,16
	4	580	0,05
3	2., oben	850	0,99
	2., unten	750	0,44

Mittels der Variation der Rohrwandtemperatur wird analog zu Kapitel 4.2.3 die Aktivierungsenergie für den 4. Zug in Anlage 2 ermittelt. Es ergibt sich ein Wert von 75 kJ/mol.

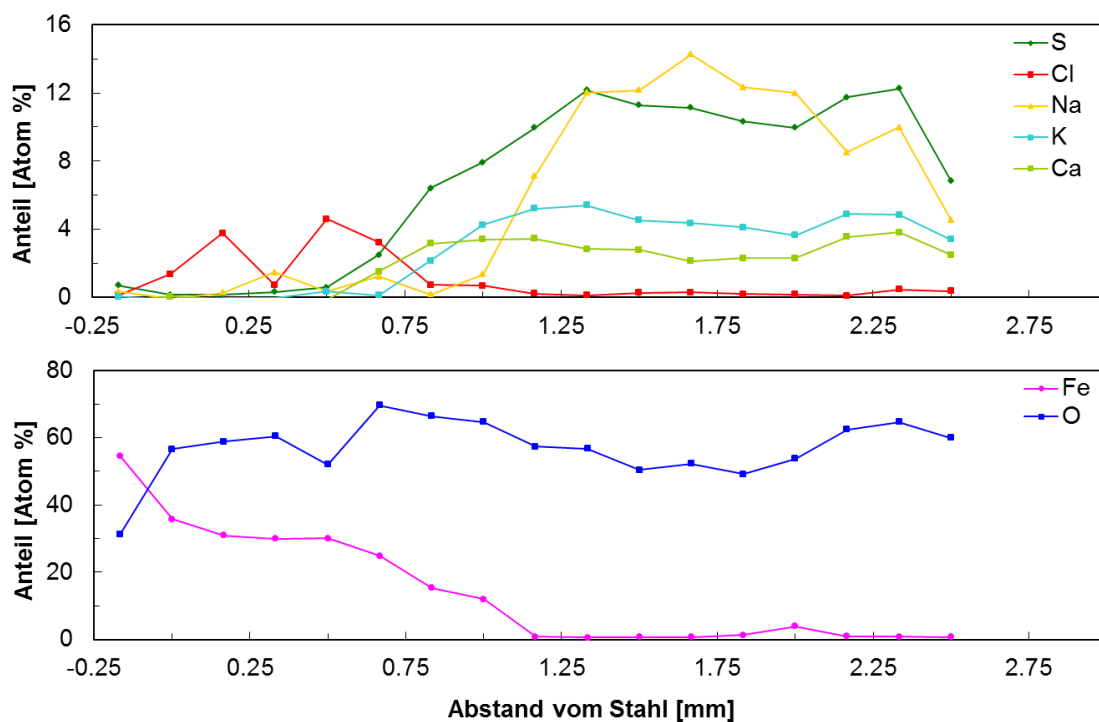
#### 4.4.2 Korrosionsprodukte und Beläge

##### Anlage 1

In Abbildung 4 - 41 und Abbildung 4 - 42 ist die Elementverteilung und das Konzentrationsprofil der Elemente, der Korrosionsprodukte und Beläge der Sonde aus dem 3. Zug aus Anlage 1 zu sehen.



**Abbildung 4 - 41:** Elementverteilung-Überlagerung in Anlage 1 auf der Anströmseite im 3. Zug nach 1104 h Verweilzeit, Korrosionsprodukte und Belag, nach [Maisch 2010 a]



**Abbildung 4 - 42:** Konzentrationsprofil in Anlage 1 auf der Anströmseite im 3. Zug nach 1104 h Verweilzeit, Korrosionsprodukte und Belag, nach [Maisch 2010 a]

Im Gegensatz zur typischen Schichtstruktur im GKS (vgl. Kapitel 2.3.1, Abbildung 2 - 12) findet man direkt auf dem Stahl zunächst keine  $\text{FeCl}_2$ -Schicht sondern ein Oxid. Innerhalb dieser Oxidschicht ist eine nur schwach ausgeprägte zweigeteilte  $\text{FeCl}_2$ -

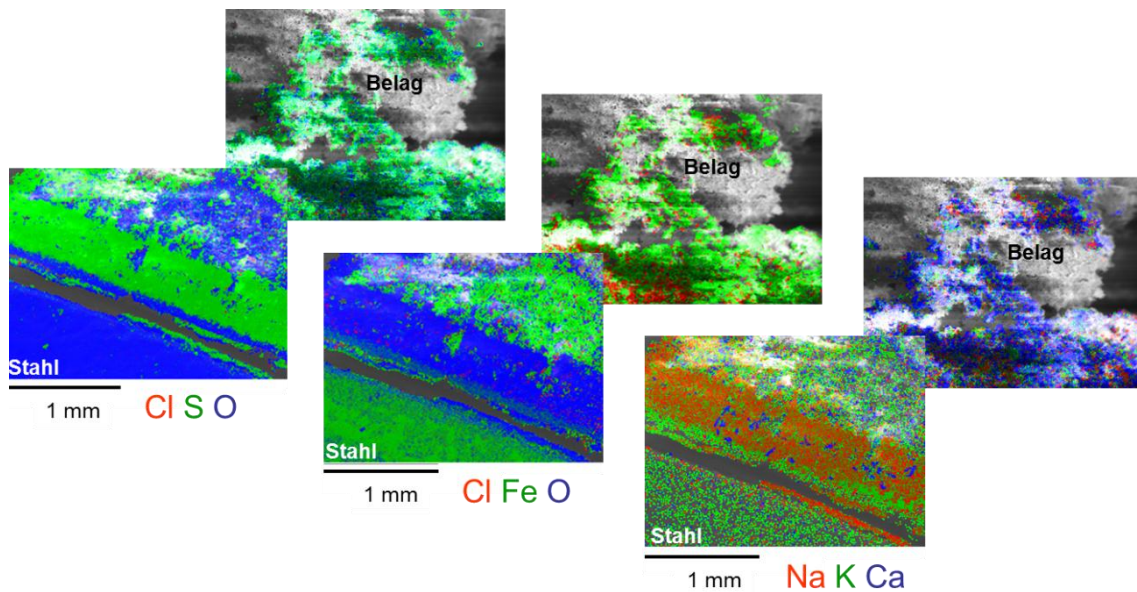


Schicht zu erkennen. Im Anschluss an diese findet man hauptsächlich Na, K, Ca, S und O. Der Fe-Gehalt fällt mit zunehmendem Abstand vom Stahl sehr schnell ab, nach ca. 1,1 mm Entfernung ist er bereits null. Dies deutet in Übereinstimmung mit den elektrochemischen Messungen aus Kapitel 4.4.1 auf einen geringen Korrosionsangriff hin. Die nicht vorhandene  $\text{FeCl}_2$ -Schicht sowie der insgesamt sehr geringe Anteil an Cl in den Korrosionsprodukten und Belägen deuten ebenfalls auf einen schwachen Korrosionsangriff hin. Fraglich ist hierbei, wann die Sulfatierung der Chloride erfolgt. Erfolgt sie in der Flugphase, das heißt bevor die Sekundärpartikel auf der Sonde deponiert werden, erklärt dies den geringen Anteil von Cl in den Korrosionsprodukten und Belägen und die fast ausschließliche Deposition von Sulfaten in den äußeren Belägen. Die Sulfatierung in der Flugphase ist jedoch eine eher langsame Reaktion, die normalerweise nicht vollständig vor der Deposition erfolgen kann. Sie könnte lediglich durch Eisenoxid katalytisch beschleunigt werden (siehe Kapitel 2.3.2). Ein höherer Sulfatierungsgrad der Partikel im Rauchgas von Anlage 1 in der Größenordnung von 50 % im Vergleich zum GKS, wurde von C.F. Deuerling (vgl. [Deuerling 2009]) beobachtet. Ein anderer Erklärungsansatz wäre, dass die Chloride in den Belägen deponiert werden, das freigesetzte Cl aber nur zu einem geringen Anteil zur Korrosionsfront gelangt. Eine Begründung hierfür kann nach bisherigem Kenntnisstand jedoch nicht gegeben werden. Inwieweit die Korrosionsprodukte und Beläge bereits einen stabilen Zustand erreicht hatten, ist aufgrund der im Vergleich zum GKS völlig anderen Schichtstruktur schwer zu beurteilen. Die elektrochemischen Messungen (siehe Kapitel 4.4.1) lassen den Schluss zu, dass dies noch nicht der Fall war.

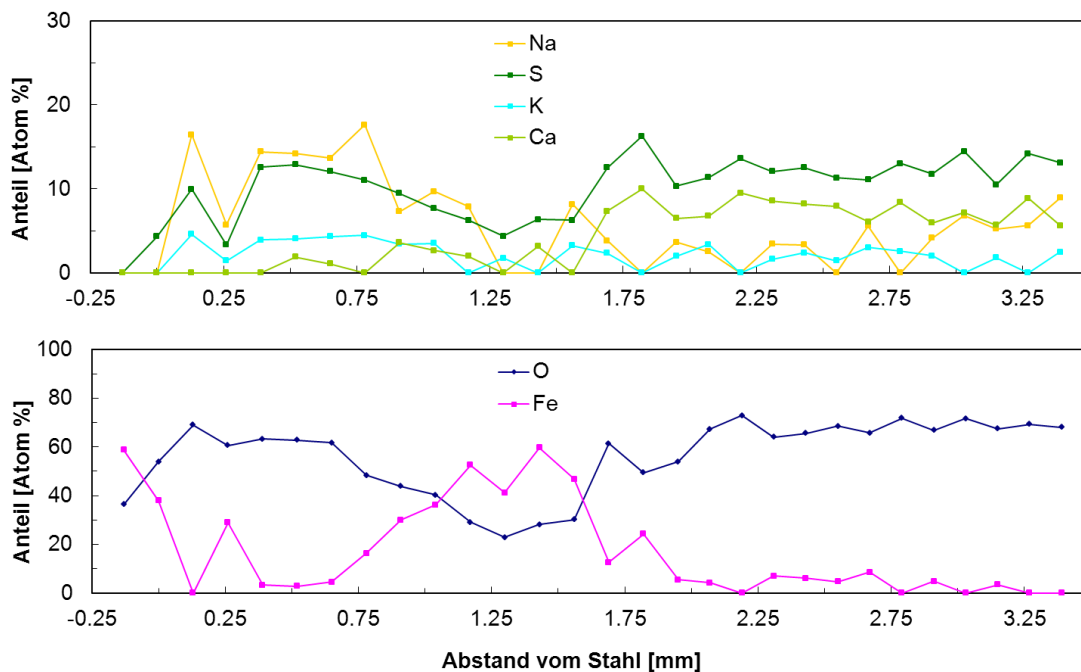
#### **Anlage 2**

Bei der Elementanalyse der Korrosionsprodukte und Beläge der Sonde aus dem 4. Zug aus Anlage 2, mit der vergleichsweise sehr geringen Abzehrrate, wird gar kein Cl gefunden (siehe Abbildung 4 - 43 und Abbildung 4 - 44). Das bedeutet, dass an dieser Position keine Deposition von Cl-haltigen Partikeln durch das Rauchgas stattfindet. Direkt am Stahl wird eine dünne Eisenoxidschicht gefunden, die vermutlich auf die Verzunderung in der Anfangsphase der Messung zurückgeführt werden kann.

Interessant ist die hohe Konzentration von Fe auf der Anströmseite zwischen ca. 0,7 und 1,7 mm Entfernung vom Stahl. Handelt es sich dabei um die Ablagerung von Fe-haltigen Partikeln aus dem Rauchgas und nicht um Korrosionsprodukte des Stahls, könnte die vollständige Sulfatierung der Chloride in der Flugphase durch die katalytische Wirkung von Eisenoxid möglicherweise erklärt werden. Eisenoxid katalysiert die Reaktion von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$ . Mit  $\text{SO}_3$  erfolgt die Sulfatierung sehr viel schneller. Deponiert würden dann lediglich die für die Korrosionsprozesse nicht relevanten Sulfate und es würde kein reaktives Cl in den Belägen freigesetzt.



**Abbildung 4 - 43:** Elementverteilung-Überlagerung in Anlage 2 auf der Anströmseite im 4. Zug nach 1080 h Verweilzeit, Korrosionsprodukte und Belag, nach [Maisch 2010 a]

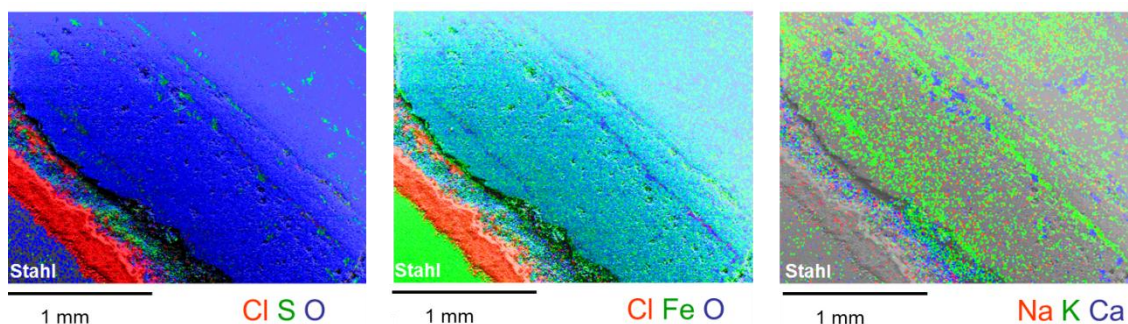


**Abbildung 4 - 44:** Konzentrationsprofil in Anlage 2 auf der Anströmseite im 4. Zug nach 1080 h Verweilzeit, Korrosionsprodukte und Belag, nach [Maisch 2010 a]

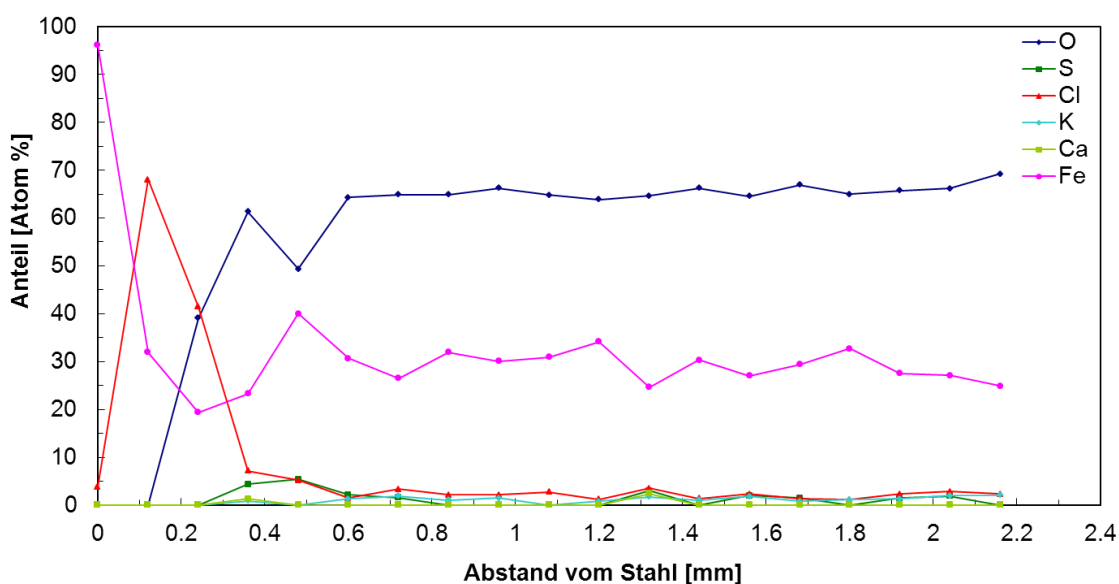
Diese Messung bestätigt damit indirekt, dass die chlorkatalysierte aktive Oxidation der relevante Mechanismus bei der Korrosion in MVA ist und zu den hohen Abzehraten führt. Wird kein Cl in den Belägen, vor allem in Form einer  $\text{FeCl}_2$ -Schicht, gefunden, sind die Abzehraten sehr gering. Dies bestätigt auch die Schlussfolgerung aus Kapitel 4.3.1, dass die  $\text{FeCl}_2$ -Schicht bzw. deren Dicke ein Indikator für die Stärke des Korrosionsangriffs ist.

### Anlage 3

An Anlage 3 beträgt die Abzehrrate 0,99 mm/1000 h bei einer Rauchgastemperatur von 850 °C (vgl. Tabelle 4 - 4). In Abbildung 4 - 45 und Abbildung 4 - 46 ist die Elementanalyse der Korrosionsprodukte zu sehen. Während der Präparation gingen die Beläge bei dieser Sonde verloren. Analog zum GKS findet man eine stark ausgeprägte  $\text{FeCl}_2$ -Schicht. Daran angrenzend existiert eine sehr reine Oxidschicht, mit einer Dicke von über 2 mm. S, Ca und K werden hier nur in sehr geringem Maße gefunden, die Einzelwerte bleiben unter 5At%. Es ist davon auszugehen, dass weiter außen im verloren gegangenen Belag die Chloride und Sulfate zu finden sind.



**Abbildung 4 - 45:** Elementverteilung- Überlagerung in Anlage 3 auf der Anströmseite im 2. Zug, obere Sonde, nach 1200 h Verweilzeit, Korrosionsprodukte, nach [Maisch 2010 a]



**Abbildung 4 - 46:** Konzentrationsprofil in Anlage 3 auf der Anströmseite im 2. Zug, an der oberen Messposition, nach 1200 h Verweilzeit, Korrosionsprodukte, nach [Maisch 2010 a]

Im Umkehrschluss zu den Analysen an den Anlagen 1 und 2, bestätigen die Analysen von Anlage 3 den typischen Schichtaufbau der Korrosionsprodukte bei der chlorkatalysierten aktiven Oxidation in MVA und wiederum, dass eine stark ausgeprägte  $\text{FeCl}_2$ -Schicht am Stahl ein Indikator für einen vergleichsweise hohen Korrosionsangriff ist.

## 4.5 Labormessungen

Bei den KLV-Messungen in der MVA hat sich gezeigt, dass stets mehrere Parameter den Korrosionsangriff beeinflussen. Es wurde daher im Labor an der Universität Augsburg ein Versuch aufgebaut, bei dem die Bedingungen definiert sind und variiert werden können. Ein Parameter, der in der MVA schwer bzw. nicht kontrollierbar ist, ist die Zusammensetzung des Rauchgases. Dieser hat direkten Einfluss auf die Bildung und Zusammensetzung der korrosionsrelevanten Partikel. In den Partikeleinfangversuchen wurden große Ca-haltige Primärpartikel und kleine NaCl- und KCl-haltige Sekundärpartikel gefunden (vgl. Kapitel 4.1.1). NaCl und KCl sollten sich relativ ähnlich verhalten, wohingegen  $\text{CaCl}_2$  (siehe Kapitel 2.3.2) ein anderes Verhalten zeigt. Es wurden daher KLV-Messungen mit der Korrosionssonde mit den verschiedenen Cl-Lieferanten NaCl und  $\text{CaCl}_2$  durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in Kapitel 3.3.1 beschrieben.

### 4.5.1 Elektrochemische Messungen

#### **$\text{CaCl}_2$ als Chlorlieferant**

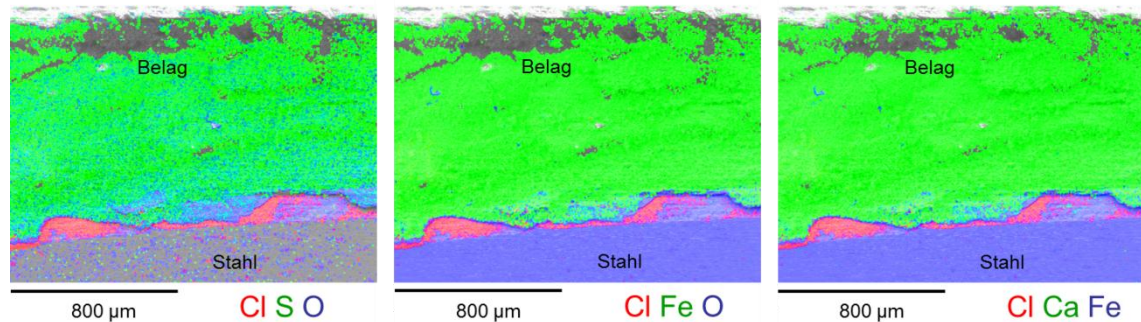
Es wurde zunächst eine 0,1-molare Lösung aus  $\text{CaCl}_2$  in destilliertem Wasser angesetzt und deren Konzentration im Laufe des Versuchs auf 1-molar erhöht. Der Durchmesser der Salzpartikel ergibt sich nach Gleichung (3 - 6) in Kapitel 3.3.1 bei der 1-molaren Lösung zu rund 1  $\mu\text{m}$ . Die Gasdurchflüsse betrugen 2,4 l/min Druckluft, 2,5 l/min  $\text{N}_2$  und 4,9 ml/min  $\text{SO}_2$  entsprechend einem Gehalt von ca. 1000 ppm. Bei einem Querschnitt des Rohres im Ofen von 65 mm entspricht dies einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,02 m/s im Ofenrohr und neben der Sonde, die einen Durchmesser von 44 mm hat, von 0,05 m/s. Die Strömungsgeschwindigkeit ist somit verglichen mit 2 - 4 m/s im 3. Zug des GKS sehr viel geringer. Die Sensortemperatur betrug 430 °C, die Ofentemperatur, das heißt die Rauchgastemperatur 600 °C.

Es konnte bei einer Verweilzeit von 11 Tagen keine elektrochemische Abzehrung mit der Korrosionssonde gemessen werden.

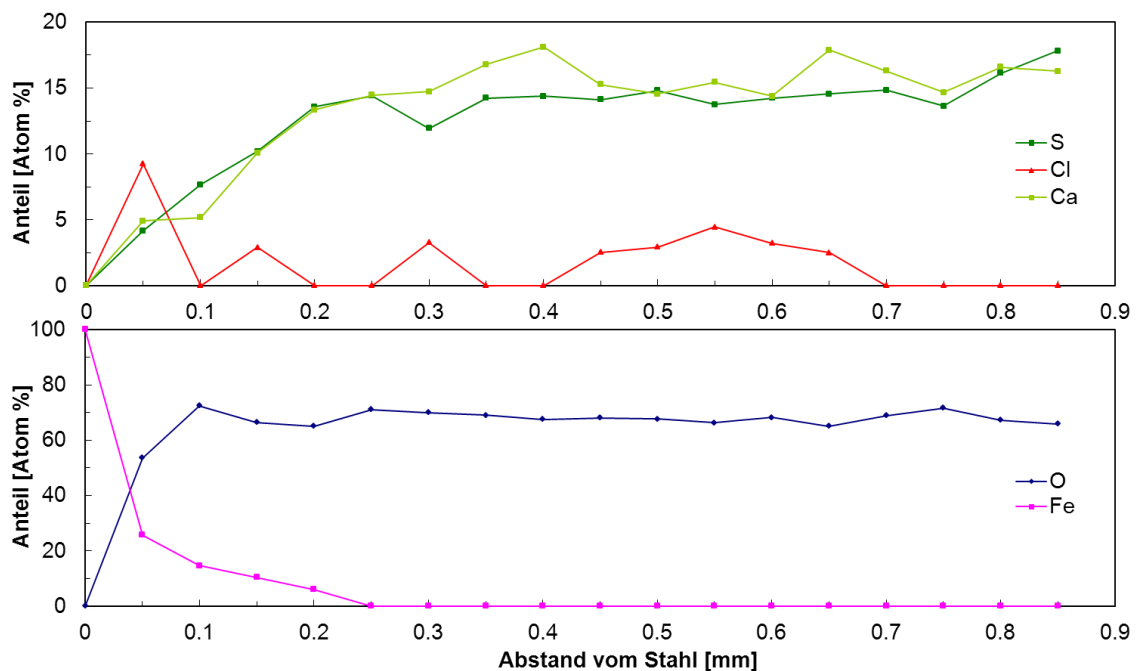
Die Analyse der Korrosionsprodukte und Beläge (Abbildung 4 - 47 und Abbildung 4 - 48) zeigt, dass sich hauptsächlich Ca und S auf den Ringen des Korrosionssensors abgelagert haben. Dies kann auf  $\text{CaSO}_4$  zurückgeführt werden, das bei der Sulfatierung des Chlorids gebildet wird. In den Analysen wird kaum Cl gefunden. Der Fe-Gehalt ist relativ gering. Er fällt bereits nach 250  $\mu\text{m}$  auf null, was darauf hinweist, dass kaum Fe aus dem Stahl gelöst wurde. Hieraus wird gefolgert, dass das  $\text{CaCl}_2$  trotz des direkten EindüSENS des  $\text{SO}_2$  vor der Sonde wohl schon während der Flugphase sulfatiert. Ein Grund hierfür kann in der Größe der Partikel liegen. Sie sind nur ca. 1  $\mu\text{m}$  groß und bestehen nur aus Ca, S und O (vgl. Abbildung 4 - 49). In MVA sind die Ca-

haltigen Primärpartikel in der Größenordnung von einigen 10 µm (vgl. Kapitel 4.1.1), wobei sie nur zu einem kleinen Teil aus  $\text{CaCl}_2$  bestehen.

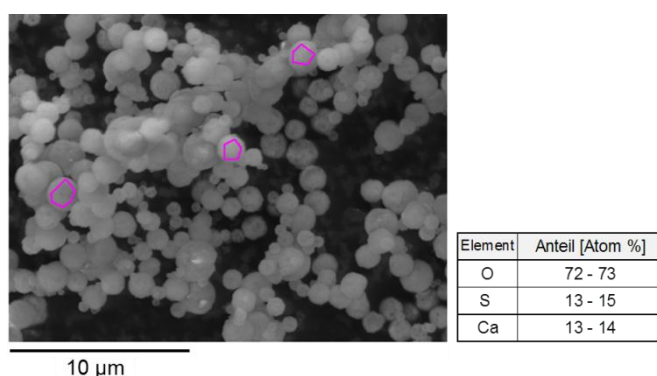
Aus den Beobachtungen wird gefolgert, dass die auftreffenden Partikel in diesem Versuch nach vollständiger Sulfatierung in der Flugphase für die Korrosion nicht relevant sind, da sie kein reaktives Cl mehr enthalten. Das bei der Sulfatierung in der Flugphase gebildete gasförmige Cl, in Form von HCl und evtl. auch  $\text{Cl}_2$ , hat kaum einen Einfluss auf die Korrosion (vgl. Kapitel 2.3.2).



**Abbildung 4 - 47:** Elementverteilung-Überlagerung beim Laborversuch mit  $\text{CaCl}_2$ -Aerosol nach 264 h Verweilzeit; Korrosionsprodukte und Beläge, nach [Maisch 2010 a]



**Abbildung 4 - 48:** Konzentrationsprofil beim Laborversuch mit  $\text{CaCl}_2$ -Aerosol nach 264 h Verweilzeit; Korrosionsprodukte und Beläge, nach [Maisch 2010 a]



**Abbildung 4 - 49:** Quantifizierung: Partikel beim Laborversuch mit  $\text{CaCl}_2$ , nach [Maisch 2010 a]

### NaCl als Chlorlieferant

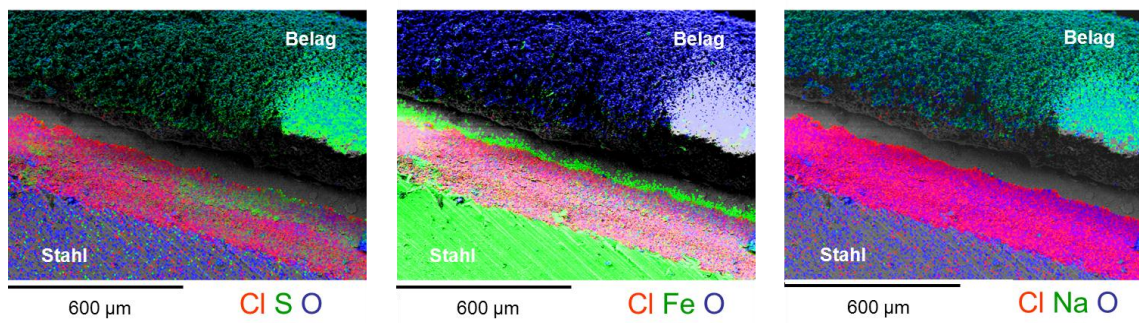
In einem 12-tägigen Versuch wurde NaCl als Aerosol verwendet. Die Lösung aus NaCl in destilliertem Wasser war hierbei 1-molar. Der Durchmesser der Salzpartikel ergibt sich nach Gleichung (3 - 6) in Kapitel 3.3.1 zu rund 870 nm und liegt somit im Bereich der Größe der im GKS deponierten Sekundärpartikel (vgl. Kapitel 4.1.3). Die Gasdurchflüsse betrugen 3 l/min Druckluft, 2,5 l/min  $\text{N}_2$  und 5,5 ml/min  $\text{SO}_2$ . Dies entspricht einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,03 m/s im Ofenrohr und neben der Sonde, die einen Durchmesser von 44 mm hat von 0,05 m/s. Die Sensortemperatur betrug 430 °C und die Rauchgastemperatur 600 °C. Wegen Problemen mit der Druckluftzuleitung waren die Versuchsbedingungen nicht konstant.

In den Korrosionsprodukten und Belägen (siehe Abbildung 4 - 50 und Abbildung 4 - 51) zeigt sich gut die Ausbildung der  $\text{FeCl}_2$ -Schicht direkt am Stahl. Allerdings ist hier auch relativ viel S zu finden. Dies deutet zum einen auf eine gute Sulfatierung des NaCl hin und zum anderen auf eine Durchmischung der  $\text{FeCl}_2$ -Schicht. Im Gegensatz zu den Analysen der Messungen mit sehr hohen Abzehraten (siehe z. B. Kapitel 4.3.1) ist die  $\text{FeCl}_2$ -Schicht von den anderen Komponenten der Korrosionsprodukte und Beläge durchsetzt. Die Angabe einer Dicke für die  $\text{FeCl}_2$ -Schicht ist daher hier nicht sinnvoll.

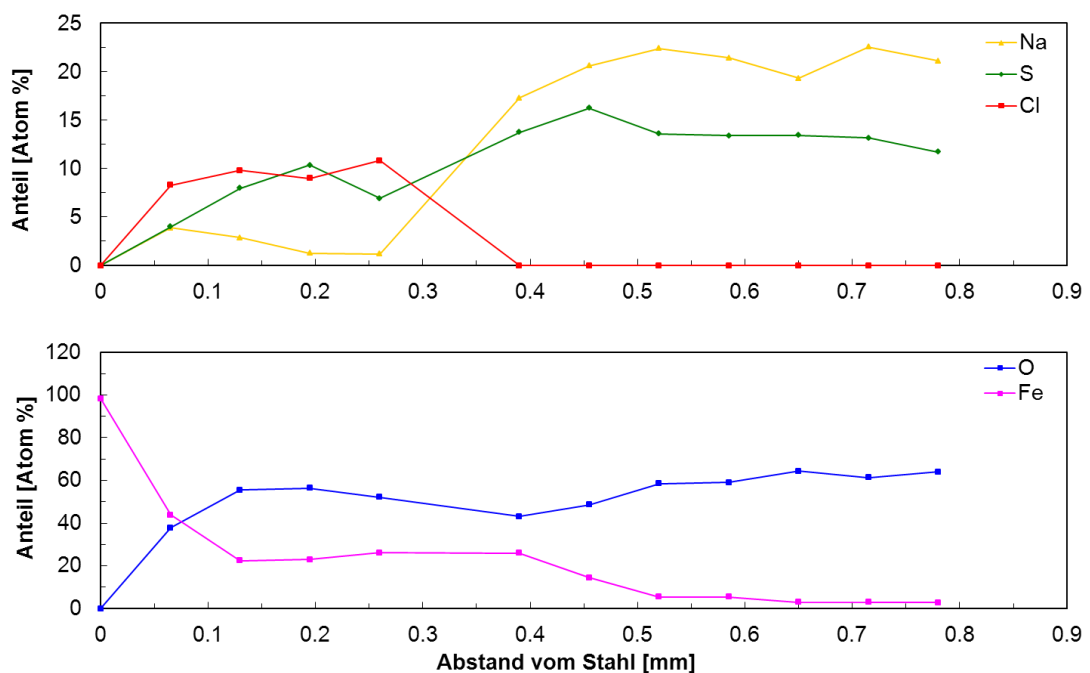
Im Vergleich zum  $\text{CaCl}_2$ -Aerosol-Versuch ist das Fe über einen weiteren Bereich, bis in ca. 600 µm Entfernung vom Rohr, im Belag zu finden. Dies lässt neben der Ausbildung der  $\text{FeCl}_2$ -Schicht auf einen vergleichsweise höheren Korrosionsangriff schließen.

Außen im Belag befinden sich hauptsächlich Na, S und O (sehr wahrscheinlich  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Der erhöhte C-Gehalt nahe am Rohr in Abbildung 4 - 51 wird nur in einigen wenigen Punkten gefunden und kann auch durch eine nachträglich entstandene Verunreinigung bedingt sein.





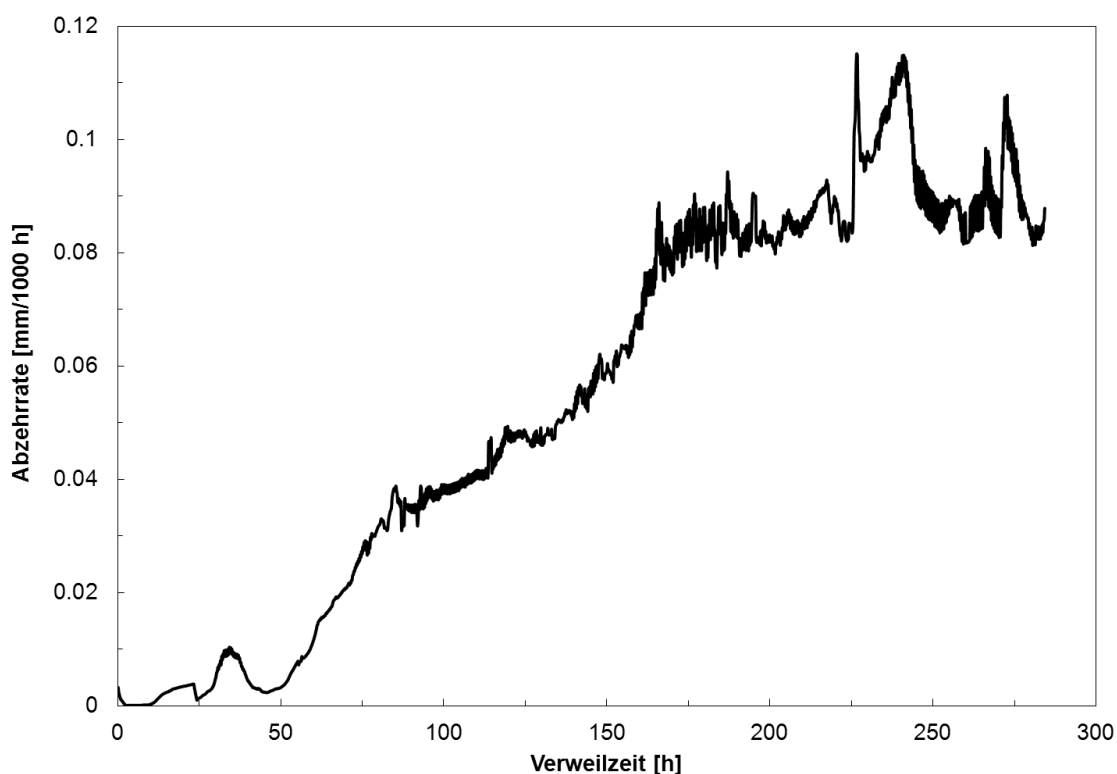
**Abbildung 4 - 50:** Elementverteilung-Überlagerung beim Laborversuch mit NaCl-Aerosol nach 288 h Verweilzeit; Korrosionsprodukte und Beläge, nach [Maisch 2010 a]



**Abbildung 4 - 51:** Konzentrationsprofil beim Laborversuch mit NaCl-Aerosol nach 288 h Verweilzeit; Korrosionsprodukte und Beläge, nach [Maisch 2010 a]

Mit dem NaCl-Aerosol kann eine elektrochemische Abzehrrate gemessen werden (siehe Abbildung 4 - 52). Das elektrochemische Messsignal zeigt im Vergleich zu dem in MVA einen qualitativ ähnlichen Verlauf mit einem langsamen Ansteigen der Abzehrrate in der Anfangsphase während der Elektrolytbildung. Der Anfangsanstieg ist mit sechs bis sieben Tagen Dauer jedoch deutlich kürzer als in den MVA. Quantitativ ist die Abzehrrate von 0,05 mm/1000 h am Massenverlustring im Labor sehr niedrig und mit der von Anlage 2 im 4. Zug (siehe Kapitel 4.4.1) vergleichbar. (siehe auch [Maisch 2010 a]) Zu beachten ist, dass in Anlage 4 jedoch kein Cl im Belag gefunden wird, das heißt kein reaktives Cl im Belag deponiert wird. Die im Laborversuch sehr viel geringere Abzehrrate ist daher vermutlich eher über den geringen Antransport der Chloride bedingt, wie folgende Abschätzung zeigt:

Beim Partikeleinfang im GKS wird im 3. Zug bei einer Rauchgastemperatur von ca. 530 °C und einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 2,5 m/s eine Cl Menge in der Größenordnung von  $1 - 4 \cdot 10^{-10}$  mol/mm<sup>2</sup>s deponiert (vgl. Kapitel 4.1.3). Für den Laborversuch lässt sich eine deponierte Cl Menge von ca.  $3 \cdot 10^{-12}$  mol/mm<sup>2</sup>s abschätzen.<sup>29</sup> Diese ist um zwei Größenordnungen kleiner als die im GKS im 3. Zug Gefundene. Die Strömungsgeschwindigkeit ist im Laborversuch ebenfalls um zwei Größenordnungen kleiner. Die im Labor sehr viel geringere Abzehrrate scheint daher, bedingt durch die geringere Strömungsgeschwindigkeit, durch den geringeren Antransport von Chloriden erklärbar zu sein.



**Abbildung 4 - 52:** Elektrochemische KLV-Messung im Labor mit NaCl-Aerosol

Zusammenfassend kann im Labor mit NaCl als Chlorlieferant eine Abzehrrate gemessen werden, mit CaCl<sub>2</sub> hingegen nicht. Bei CaCl<sub>2</sub> ist dies sehr wahrscheinlich auf die schnelle und vollständige Sulfatierung der vergleichsweise kleinen Partikel bereits in der Flugphase zurückzuführen, die eine Freisetzung des korrosionsrelevanten Cl in den Belägen, das heißt nach der Deposition unterbindet.

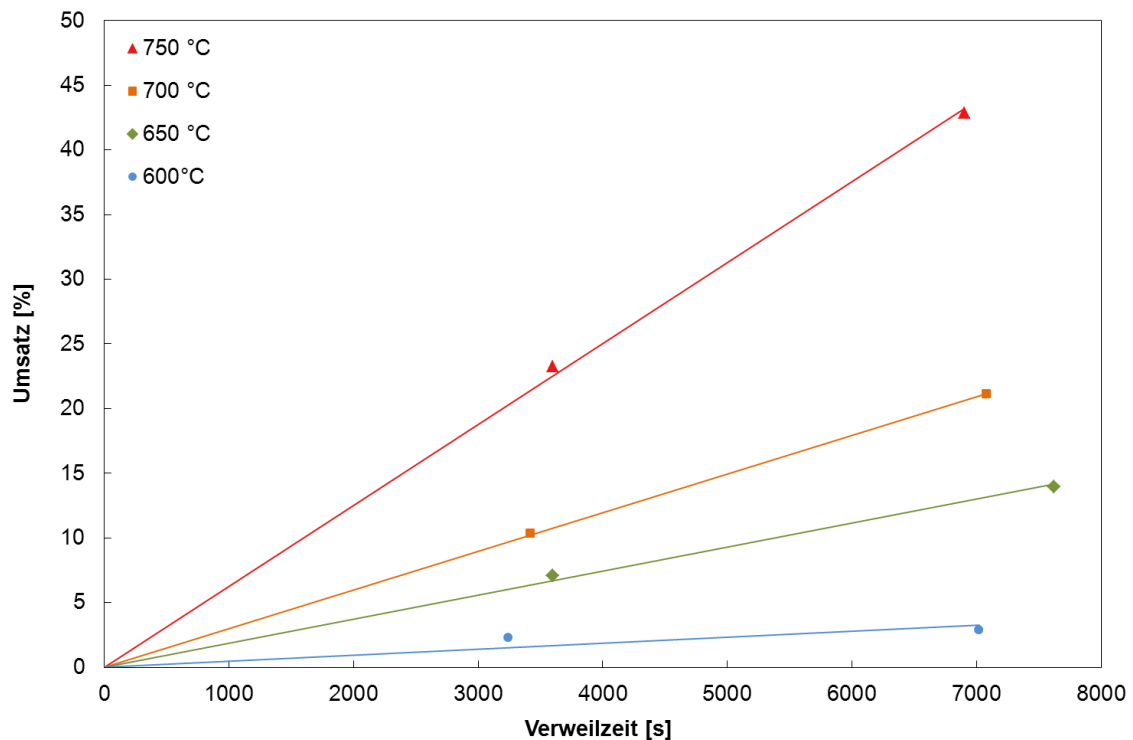
<sup>29</sup> Die Abschätzung erfolgt über den Anteil von Na in den Korrosionsprodukten und Belägen, da das Cl als NaCl deponiert wird. Es wird für die Berechnung eine mittlere Dichte der Korrosionsprodukte von 2,2 g/cm<sup>3</sup> angenommen.



### 4.5.2 Sulfatierungskinetik der Partikel

Die Sulfatierung von NaCl Partikeln wurde im Labor an der Universität Augsburg untersucht (siehe dazu auch [Stegmüller 2011]). Der Versuchsaufbau ist in Kapitel 3.3.2 beschrieben.

In Abbildung 4 - 53 ist der Umsatz der NaCl-Partikel zu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in Abhängigkeit von der Verweilzeit und bei verschiedenen Ofentemperaturen dargestellt. Es zeigt sich eine Zunahme des Sulfatierungsgrades in Abhängigkeit von der Verweilzeit und der Ofentemperatur.



**Abbildung 4 - 53:** Abhängigkeit des Umsatzes von NaCl zu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Partikeldurchmesser 20 - 80  $\mu\text{m}$ ) von der Verweilzeit und Ofentemperatur bei 4,4 Vol%  $\text{O}_2$ , 0,6%  $\text{SO}_2$ , 20,7%  $\text{H}_2\text{O}$  und 74,3%  $\text{N}_2$ , nach [Stegmüller 2011]

Die Berechnung der Reaktionsrate  $k$  erfolgt über den Umsatz  $X$ , die Menge von NaCl  $m$ , die zugängliche Oberfläche der NaCl-Partikel  $A$  und den Partialdruck  $p_{\text{SO}_2}$  nach Gleichung (4 - 8).  $m$  beträgt 0,8 g,  $A$  wird auf ca. 60 % der Gesamtoberfläche abgeschätzt, da die Partikel im Schiffchen in Schichten übereinander liegen und die untersten Schichten wohl nicht zu der Reaktion beitragen.

$$k = \frac{X \cdot m}{A \cdot t \cdot M \cdot p_{\text{SO}_2}} \quad (4 - 8)$$

Die ermittelten Reaktionsraten sind in Tabelle 4 - 5 zusammengefasst. Die Rate bei 650 °C stimmt im Rahmen einer Abweichung von 25% mit der von Nordsieck et al. ermittelten [Nordsieck 2007] überein.

**Tabelle 4 - 5:** Reaktionsraten der Sulfatierung von NaCl

Ofentemperatur [°C]	Reaktionsrate [mol/m <sup>2</sup> ·s·bar]
750°C	5,8·10 <sup>-3</sup>
700°C	2,6·10 <sup>-3</sup>
650°C	1,9·10 <sup>-3</sup>
600°C	0,5·10 <sup>-3</sup>

Die ermittelten Reaktionsraten sollen auf ihre Plausibilität geprüft werden. Dazu wird die Zeit abgeschätzt bis ein Sekundärpartikel mit einem Durchmesser von typischerweise 1 µm (vgl. Kapitel 4.1.3), der vereinfacht nur aus NaCl besteht, komplett sulfatiert ist.

Aus Gleichung (4 - 8) erhält man:

$$t = \frac{1}{k} \cdot \frac{N}{A \cdot p_{\text{SO}_2}} = \frac{1}{k} \cdot \frac{V/V_M}{A \cdot p_{\text{SO}_2}} = \frac{1}{k} \cdot \frac{R \cdot \rho}{3 \cdot p_{\text{SO}_2} \cdot M} \quad (4 - 9)$$

mit der Anzahl der umgesetzten Mole  $N$ , dem Volumen eines Partikels  $V$ , dem Molvolumen  $V_M$ , dem Partikelradius  $R$ , der Dichte  $\rho$  und der Molmasse  $M$ .

Die ermittelten Werte für  $t$  liegen in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von rund 20 - 200 min (siehe Tabelle 4 - 6). Die Zeit bis ein Chlorid vom Brennbett an den Überhitzern im 3. Zug im GKS ankommt liegt in der Größenordnung von 10 s. Daraus wird deutlich, dass wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben und in Kapitel 4.1.1 beim Partikeleinfang in eigenen Versuchen gezeigt, die Sulfatierung der Chloride ein eher langsamer Prozess ist, der erst nach der Deposition und nicht in der Flugphase dieser stattfindet. Die ermittelten Reaktionsraten sind daher plausibel.

**Tabelle 4 - 6:** Zeit bis zur vollständigen Sulfatierung eines NaCl-Partikels mit einem Durchmesser von 1 µm

Temperatur [°C]	t [min]
750	18
700	40
650	54
600	206

## 5 BILANZ DER STOFFSTRÖME

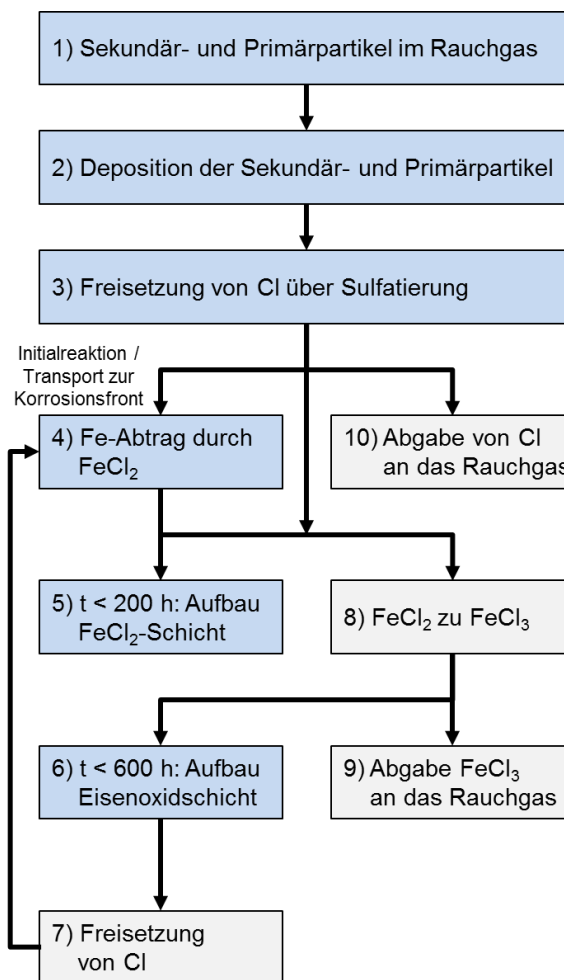
In diesem Kapitel soll überprüft werden, ob die angenommenen Elementarschritte zur Beschreibung der Korrosion in MVA plausibel sind. Nach derzeitigem Kenntnisstand gibt es bei der chlorkatalysierten aktiven Oxidation in MVA verschiedene Transportmechanismen. Diese transportieren die relevanten Verbindungen aus dem Rauchgas durch die Korrosionsprodukte und Beläge zur Korrosionsfront und zurück. Vor allem die Stoffströme der beteiligten Cl- und Fe-haltigen Komponenten sind relevant für den Korrosionsangriff. So konnte in dieser Arbeit z.B. eine Abhängigkeit des Korrosionsangriffs von der Strömungsgeschwindigkeit festgestellt werden, die vermutlich auf die Menge des antransportierten Chlorids aus dem Rauchgas zurückgeführt werden kann (vgl. Kapitel 4.2.4). In diesem Kapitel sollen daher die Stoffströme der relevanten Komponenten ermittelt werden. Die Bilanz wird dabei für den Stoffstrom von Cl durchgeführt.

In Abbildung 5 - 1 sind die wichtigsten Schritte zusammengefasst, die bei der chlorkatalysierten aktiven Oxidation in MVA relevant sind. Blau sind diejenigen Schritte markiert, bei denen die Stoffströme direkt aus den gesammelten Daten abgeschätzt werden können; grau diejenigen, die sich aus der Bilanz ergeben. Der Auswärtstransport von Fe kann über  $\text{FeCl}_2$  oder  $\text{FeCl}_3$  erfolgen (siehe [Waldmann 2007 a]). Die Bilanz der Stoffströme wird mit  $\text{FeCl}_3$  durchgeführt, da es flüchtiger ist als  $\text{FeCl}_2$  und somit eher an das Rauchgas abgegeben wird. Zum anderen wird für die Bildung von  $\text{FeCl}_3$  mehr Cl benötigt, so dass die Bilanz eher eine obere Abschätzung ist.

Die Bilanz wird exemplarisch für den 3. Zug des GKS durchgeführt, das heißt bei 530 °C Rauchgas- und 430 °C Rohrwandtemperatur, da für diese Messposition die größte Datenmenge vorliegt.

Zunächst werden die Stoffströme für die Schritte 1 bis 6 in Abbildung 5 - 1 abgeschätzt.

Insgesamt sollte berücksichtigt werden, dass es sich bei den Überlegungen in diesem Kapitel aufgrund der geringen Zahl der zur Verfügung stehenden Daten um eine Abschätzung handelt, die mit relativ hohen Ungenauigkeiten behaftet ist.



**Abbildung 5 - 1:** Überblick über die relevanten Schritte bei der Korrosion durch die chlorkatalysierte aktive Oxidation in MVA, blau: Stoffströme abschätzbar, grau: Stoffströme über Bilanz ermittelbar

### 1) Sekundär- und Primärpartikel im Rauchgas

Die Konzentration der Sekundärpartikel im Rauchgas kann aus den Messungen von C. F. Deuerling [Deuerling 2009] abgeschätzt werden (vgl. Kapitel 2.3.2). In der Summe über alle Partikelgrößenklassen ergibt sich für die Sekundärpartikel, mit einer Größe kleiner  $3\ \mu\text{m}$ , im 3. Zug des GKS ein Wert von ca.  $1,4\ \text{g/m}^3$ . Die Primärpartikel, die in einem relativ großen Bereich von  $3\ \mu\text{m}$  bis  $1,4\ \text{mm}$  gefunden werden, haben eine Konzentration von ca.  $3,7\ \text{g/m}^3$ .

### 2) Deposition der Sekundär und Primärpartikel auf den Überhitzern

Die Deposition der Partikel auf den Überhitzern hängt vom Abscheidegrad und den Haftwahrscheinlichkeiten dieser ab (siehe dazu auch Kapitel 2.3.2). Im Rahmen dieser Arbeit wurden bei den Partikeleinfangversuchen die tatsächlich auf der Anströmseite der Überhitzer, auf chemisch inerten Oberflächen deponierten Partikel ermittelt und hieraus die deponierte Cl-Menge berechnet. Es ergibt sich für den 3. Zug eine depo-

---

nierte Cl-Menge von  $10 - 40 \cdot 10^{-11} \text{ mol/mm}^2\text{s}$  (siehe Kapitel 4.1.3, Tabelle 4 - 2). Die über die Primärpartikel deponierte Cl-Fracht wird dabei vernachlässigt, da sie keinen relevanten Beitrag liefert. Für die weiteren Abschätzungen wird mit dem Wert von  $10 \cdot 10^{-11} \text{ mol/mm}^2\text{s}$  gerechnet. So wird sichergestellt, dass auch an der unteren Bereichsgrenze genügend Cl zur Verfügung steht.

### 3) Freisetzung von Cl über Sulfatierung

Für die Bilanz ist es notwendig zu bestimmen, welcher Anteil der deponierten Chloride sulfatiert wird, und wie viel Cl somit für die chlorkatalysierte aktive Oxidation zur Verfügung steht.

Die Abschätzung in Kapitel 4.5.2 ergibt, dass es rund 200 min dauert, bis ein Sekundärpartikel von ca.  $1 \text{ }\mu\text{m}$  Durchmesser bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  im Rauchgas komplett sulfatiert ist. Für die deponierten Partikel ergibt sich daraus eine vermutlich noch längere Zeit bis zur vollständigen Sulfatierung, da sie von den sich neu bildenden Belägen überwachsen werden, und der  $\text{SO}_2$ -Partialdruck in den Belägen wahrscheinlich abnimmt. Desweiteren ist die Temperatur geringer. Die Rate der Sulfatierung in den Belägen ist somit nicht aus der im Labor ermittelten Rate abschätzbar.

Da nach der Deposition eine ausreichend lange Verweilzeit gewährleistet ist, sulfatieren die Partikel auf jeden Fall. Es stellt sich die Frage, ob die Sulfatierung vollständig ist. Bei den Analysen der Korrosionsprodukte und Beläge im 2. Zug wird in den äußeren Bereichen ein Cl-Gehalt von rund 1% gefunden (siehe Abbildung 4 - 35, Kapitel 4.3.2). Der Wert wird auf den 3. Zug übertragen.

Es soll abgeschätzt werden, wie viel Cl im Belag verbleibt:

Ein Belagswürfel<sup>30</sup> enthält rund  $1,36 \cdot 10^{-5} \text{ mol/mm}^3$ . Das Wachstum der Beläge im 3. Zug des GKS wurde von C.F. Deuerling [Deuerling 2009] auf ca.  $5 \text{ }\mu\text{m/h}$  abgeschätzt. Daraus ergibt sich eine Cl-Menge von rund  $1,1 \cdot 10^{-11} \text{ mol/mm}^2\text{s}$ , die in den Beläge verbleibt. Um diese Menge reduziert sich die für die chlorkatalysierte aktive Oxidation zur Verfügung stehende Menge. Zudem ergibt sich mit der in Schritt 2 deponierten Cl-Menge eine Cl Freisetzung von rund  $8,9 \cdot 10^{-11} \text{ mol/mm}^2\text{s}$ .

Der hier ermittelte Wert sollte aufgrund der hohen Ungenauigkeiten relativ kritisch betrachtet werden.

### 4) Fe-Abtrag durch Bildung von $\text{FeCl}_2$

Der primäre Korrosionsangriff erfolgt durch die Reaktion Fe-Ionen aus dem Stahl zu Eisenchlorid. Aus der Abzehrung am Massenverlustring kann der Materialabtrag in Abhängigkeit von der Verweilzeit bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 - 1 zusammengefasst. Diese Werte sind eine Mittelung über die Abzehrrate am ganzen Ring. Tatsächlich wird jedoch an der Anströmseite im Vergleich zur Ab-

---

<sup>30</sup>Für die Abschätzung wird vereinfacht angenommen, dass der Belag aus  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  besteht und eine mittlere Dichte von  $3 \text{ g/cm}^3$  und eine mittlere Molmasse von  $110,85 \text{ g/mol}$  hat. Da der Belag sehr porös ist, wird eine Füllung von 50% angenommen.

strömseite eine höhere Abzehrung beobachtet. Die optische Begutachtung der Abzehrung am Massenverlustring zeigt, dass die Abzehrung auf der Anströmseite etwa doppelt so hoch ist wie auf der Abströmseite. Hieraus können die Raten lokal abgeschätzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine Daten für Messungen < 600 h ermittelt. Diese können jedoch über Gleichung (4 - 2) aus Kapitel 4.2.2 für den 3. Zug abgeschätzt werden. Die so berechneten Werte sind in Tabelle 5 - 1 grau hinterlegt.

Für den 3. Zug ist der Fe-Abtrag auf der Anströmseite für alle Zeiten in der Größenordnung von  $10^{-11}$  mol/mm<sup>2</sup>s. Der Bedarf an Cl entspricht jeweils dem doppelten Wert, da FeCl<sub>2</sub> gebildet wird.

**Tabelle 5 - 1:** Fe-Abtrag ermittelt über die Abzehrung am Massenverlustring (siehe Kapitel 4.2.2) bei 430 °C Rohrwandtemperatur; grau: über Gleichung (4 - 2) aus Kapitel 4.2.2 berechnet

MVA-Parameter			Abzehrung am Massenverlustring			
Zug	Rauchgas-temperatur [°C]	Strömungs-geschwindigkeit [m/s]	Verweilzeit [h]	ganzer Ring	Anströmseite	Abströmseite
				Fe-Abtrag [mol/mm <sup>2</sup> s]		
1	970	6,5	300-400	7,2·10 <sup>-11</sup>	9,6·10 <sup>-11</sup>	4,8·10 <sup>-11</sup>
			600-1000	4,4·10 <sup>-11</sup>	5,8·10 <sup>-11</sup>	2,9·10 <sup>-11</sup>
2	710	9,5	300-400	5,7·10 <sup>-11</sup>	7,6·10 <sup>-11</sup>	3,8·10 <sup>-11</sup>
			1000-2000	1,8·10 <sup>-11</sup>	2,4·10 <sup>-11</sup>	1,2·10 <sup>-11</sup>
3	530	2,5	200	3,4·10 <sup>-11</sup>	4,5·10 <sup>-11</sup>	2,2·10 <sup>-11</sup>
			600	2,1·10 <sup>-11</sup>	2,7·10 <sup>-11</sup>	1,4·10 <sup>-11</sup>
			1000-2000	1,6·10 <sup>-11</sup>	2,1·10 <sup>-11</sup>	1,1·10 <sup>-11</sup>

### 5) t < 200 h: Aufbau der FeCl<sub>2</sub>-Schicht

Der Aufbau der FeCl<sub>2</sub>-Schicht wurde in Kapitel 4.3.1 beschrieben. Nach ca. 200 h Verweilzeit wird im 3. Zug im GKS eine zeitlich stabile Dicke dieser Schicht von ca. 250 µm gefunden. Es sollen die Mengen an Cl und Fe abgeschätzt werden, die für den Aufbau dieser Schicht notwendig sind. FeCl<sub>2</sub> hat eine Molmasse von 126,75 g/mol und eine Dichte von 3,13 g/cm<sup>3</sup> [Gestis 2011]. Mit der Annahme, dass die Porosität der Schicht ca. 20% beträgt (siehe dazu Schritt 6), ergibt sich daraus eine Cl-Menge von 9,7·10<sup>-6</sup> mol/mm<sup>2</sup> und eine Fe-Menge von 4,8·10<sup>-6</sup> mol/mm<sup>2</sup>. Bezogen auf die Zeit von 200 h und unter Vereinfachung des parabolischen Wachstums der Schicht durch eine lineares Wachstum wird zum Aufbau der FeCl<sub>2</sub>-Schicht ein Stofftransport von 0,7·10<sup>-11</sup> mol/mm<sup>2</sup>s Fe und 1,3·10<sup>-11</sup> mol/mm<sup>2</sup>s Cl benötigt.

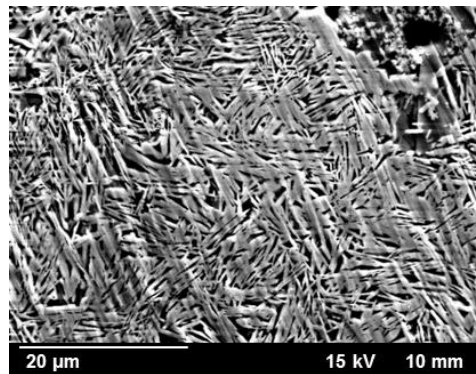
### 6) t < 600 h: Aufbau der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht

Die Dicke der Eisenoxidschichten ist im 3. Zug nach ca. 600 h stabil bei ca. 1 mm. Für die Abschätzung wird angenommen, dass der Aufbau der Schicht nach 600 h abgeschlossen ist, auch wenn prinzipiell eine Auflösung der Eisenoxidschicht möglich ist. Es wird eine Zerteilung der Schicht in eine rohnahe Schicht aus annähernd reinem Ei-

senoxid und eine äußere Schicht, die von Chloriden und Sulfaten durchsetzt ist, für die Abschätzung zugrunde gelegt. Aus der Analyse der Korrosionsprodukte der Sonde im 1. Zug im GKS (vgl. Abbildung 4 - 29 und Abbildung 4 - 30, Kapitel 4.3.1) wird ein Verhältnis der beiden Schichten von 1:3 abgeschätzt. Übertragen auf den 3. Zug ergibt sich für die rohrnahe Schicht eine Dicke von 250 µm und für die äußere von 750 µm.

Die Kompaktheit der äußeren Oxidschicht ist in Abbildung 5 - 2 in einem REM-Bild zu sehen. Mit der Software Image J [ImageJ 2008] wird eine Porosität von 20% abgeschätzt. Dieser Wert wird auf die rohrnahe Schicht, sowie die FeCl<sub>2</sub>-Schicht in Schritt 5, übertragen. Nach W. Lang besteht die rohrnahe Schicht zu 50% aus Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und zu 50% aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die äußere zu 55% aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Da auch die innere Schicht nicht ganz frei von Verunreinigungen ist, wird deren Anteil auf ca. 20% geschätzt. Mit den Molmassen der Oxide von 231,4 g/mol bzw. 159,7 g/mol, ergibt sich daraus für die Schichtbildung eine benötigte Fe-Menge von  $3,2 \cdot 10^{-5}$  mol/mm<sup>2</sup> und unter der Annahme, dass der Antransport des Fe über FeCl<sub>3</sub> erfolgt, eine benötigte Cl-Menge von  $9,6 \cdot 10^{-5}$  mol/mm<sup>2</sup>.

Bezogen auf die Zeit von 600 h und unter Vereinfachung des parabolischen Wachstums der Schicht durch ein lineares Wachstum wird zum Aufbau der Eisenoxidschicht ein Stofftransport von  $1,5 \cdot 10^{-11}$  mol/mm<sup>2</sup>s Fe und  $4,5 \cdot 10^{-11}$  mol/mm<sup>2</sup>s Cl benötigt. Das für die Eisenoxidschichten benötigte O wird über das Rauchgas zur Verfügung gestellt.



**Abbildung 5 - 2:** REM-Aufnahme der Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht von Anlage 3

Die Stoffströme für die Schritte 7 bis 10 in Abbildung 5 - 1 können nun aus den Stoffströmen der anderen Schritte abgeschätzt werden.

## 7) Freisetzung von Cl

Bei der Oxidation des FeCl<sub>3</sub> zu Eisenoxid werden  $4,5 \cdot 10^{-11}$  mol/mm<sup>2</sup>s Cl frei. Dieses kann zurück zur Korrosionsfront transportiert werden und wieder am Korrosionsprozess teilnehmen.

**8) FeCl<sub>2</sub> zu FeCl<sub>3</sub> und Auswärtstransport**

In den ersten 200 h werden nach Schritt 5  $0,7 \cdot 10^{-11}$  mol/mm<sup>2</sup>s Fe zur Bildung der FeCl<sub>2</sub>-Schicht benötigt, jedoch  $4,5 \cdot 10^{-11}$  mol/mm<sup>2</sup>s Fe abgetragen. Die Differenz von ca.  $3,8 \cdot 10^{-11}$  mol/mm<sup>2</sup>s wird in Form von FeCl<sub>3</sub> nach außen transportiert.

Zwischen 200 und 600 h beträgt die Auswärtsdiffusion von FeCl<sub>3</sub>  $2,7 \cdot 10^{-11}$  mol/mm<sup>2</sup>s und nach 1000 h werden rund  $2,1 \cdot 10^{-11}$  mol/mm<sup>2</sup>s FeCl<sub>3</sub> nach außen transportiert. Dabei ergibt sich ein weiterer Bedarf an Cl zur Bildung von FeCl<sub>3</sub> aus FeCl<sub>2</sub>. Der zusätzliche Cl-Bedarf liegt entsprechend bei  $3,8 \cdot 10^{-11}$  mol/mm<sup>2</sup>s in den ersten 200 h, bei  $2,7 \cdot 10^{-11}$  mol/mm<sup>2</sup>s zwischen 200 und 600 h und nach 1000 h bei  $2,1 \cdot 10^{-11}$  mol/mm<sup>2</sup>s.

**9) Abgabe von FeCl<sub>3</sub> an das Rauchgas**

Der Anteil von FeCl<sub>3</sub>, der nicht zur Bildung der Oxidschichten benötigt wird, wird an das Rauchgas abgegeben. In den ersten 200 h sind das  $2,3 \cdot 10^{-11}$  mol/mm<sup>2</sup>s, zwischen 200 und 600 h  $1,2 \cdot 10^{-11}$  mol/mm<sup>2</sup>s und nach der Bildung der beiden Schichten für  $t > 1000$  h  $2,1 \cdot 10^{-11}$  mol/mm<sup>2</sup>s. Der Verlust an Cl entspricht dabei jeweils in Mol der dreifachen Menge.

Es wäre auch denkbar, dass das FeCl<sub>3</sub> nicht an das Rauchgas abgegeben wird, sondern bei der Auswärtsdiffusion bei steigendem O<sub>2</sub>-Partialdruck zu Eisenoxid oxidiert wird. Wie folgende Abschätzung zeigt, wäre dabei der Gehalt an Fe im Belag so gering, dass er unterhalb der Nachweisgrenze liegt:

Das Wachstum der Beläge im 3. Zug des GKS beträgt nach C.F. Deuerling [Deuerling 2009] ca. 5 µm/h. Mit der Auswärtsdiffusion von FeCl<sub>3</sub> für Zeiten größer 1000 h, ergibt sich daraus bei der Oxidation des Chlorids ein Gehalt im Belag von  $1,3 \cdot 10^{-7}$  mol/mm<sup>3</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Legt man wieder einen Belagswürfel mit  $1,36 \cdot 10^{-5}$  mol/mm<sup>3</sup> zugrunde (Berechnung siehe Schritt 3), so ergibt sich ein Gehalt an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von rund 1%. Der Fe-Gehalt ist demnach so gering, dass er nicht nachgewiesen werden kann.

**Kompletter Cl-Bedarf**

Aus den Berechnungen lässt sich der komplette Cl-Bedarf für die Korrosion berechnen. Er ergibt sich in den ersten 200 h aus der Summe der Schritte 4 und 8 abzüglich Schritt 7, d.h. man erhält rund  $8,4 \cdot 10^{-11}$  mol/mm<sup>2</sup>s. Zwischen 200 und 600 h erhält man  $3,6 \cdot 10^{-11}$  mol/mm<sup>2</sup>s. Für Zeiten größer 1000 h ergibt sich der Bedarf aus der Summe der Schritte 4 und 8 und liegt bei  $6,4 \cdot 10^{-11}$  mol/mm<sup>2</sup>s.

**10) Abgabe von Cl an das Rauchgas**

In Schritt 3 wird mehr Cl freigesetzt als zum Abtrag des Fe über FeCl<sub>2</sub> in Schritt 4 und für den Auswärtstransport über FeCl<sub>3</sub> in Schritt 8 benötigt wird. Außerdem wird über Schritt 7 Cl in den Kreislauf zurückgeführt. Formal kann das übrige Cl an das Rauchgas abgegeben werden. Diese Abschätzung ist als sehr kritisch anzusehen, da die Freisetzung von Cl in Schritt 3 mit den derzeit vorliegenden Daten vermutlich sehr un-



---

genau zu ermitteln wurde. Formal ergibt sich eine Cl-Abgabe an das Rauchgas im Bereich zwischen  $0,5 \cdot 10^{-11}$  mol/mm<sup>2</sup>s in den ersten 200 h, von  $5,3 \cdot 10^{-11}$  mol/mm<sup>2</sup>s in den ersten 600 h und von rund  $2,5 \cdot 10^{-11}$  mol/mm<sup>2</sup>s für Zeiten größer 1000 h.

### **Bilanz**

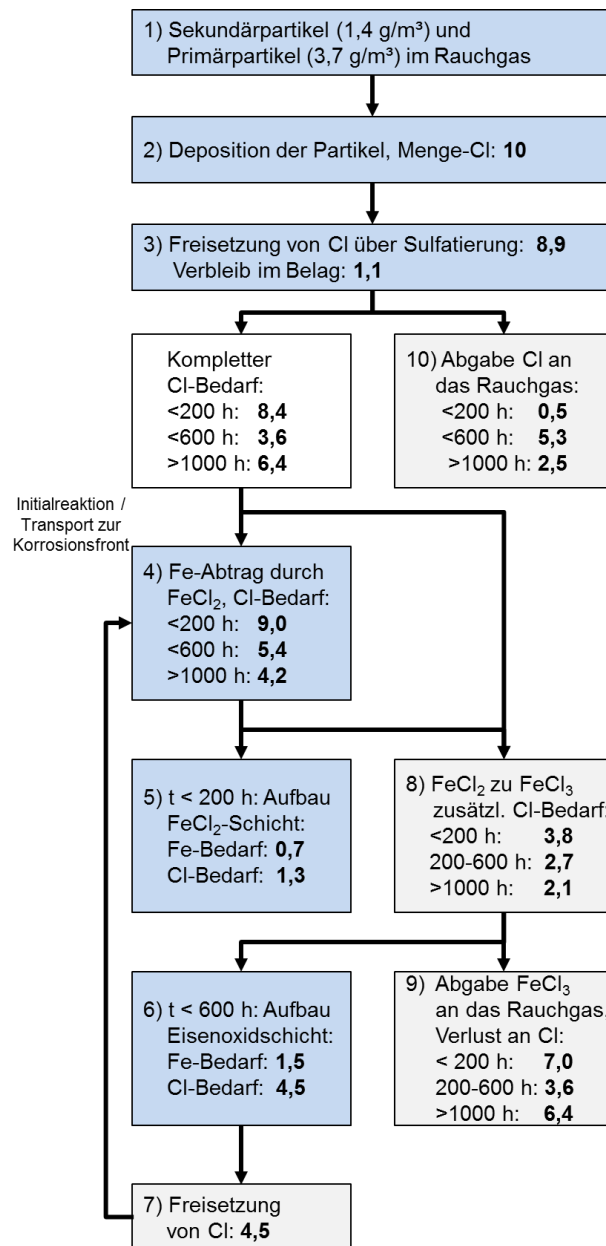
Die abgeschätzten Stoffströme sind in Abbildung 5 - 3 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass genügend Cl deponiert und freigesetzt wird, um den beobachteten Fe-Abtrag gemäß dem Modell der chlorkatalysierten aktiven Oxidation zu erklären. Das Modell und die ermittelten Daten sind somit für diese Bilanz plausibel.

Es bleibt die Frage, welcher Schritt der für den Korrosionsfortschritt relevante ist. Vermutlich sind das der Antransport und die Freisetzung von korrosionsrelevantem Cl.

In der Anfangsphase für  $t < 200$  h werden in Schritt 10 rund 6% des freigesetzten Cl wieder ans Rauchgas abgegeben. Der Rest wird zur Abzehrung des Fe und dessen Auswärtstransport als FeCl<sub>3</sub> benötigt. Die 6% können auch im Rahmen des Fehlers liegen, der bei dieser Abschätzung sicher relativ groß ist, so dass das gesamte in Schritt 3 freigesetzte Cl, zum Fe-Abtrag benötigt wird.

Nach 200 h wird im 3. Zug formal eine größere Menge (59% des freigesetzten Cl) wieder ans Rauchgas abgegeben. Nach 1000 h sind es 28%. Im Mittel sind das rund 44%. Ursache hierfür ist, dass das Cl, um am Korrosionsprozess teilzunehmen durch die Beläge zur Korrosionsfront diffundieren muss. Es kann allerdings auch nach außen in Richtung Rauchgas diffundieren und dort an das Rauchgas abgegeben werden.

Zusammenfassend werden der Antransport und die Freisetzung von Cl als die Schritte eingeschätzt, die die Korrosionsrate in dieser Bilanz limitieren. Bei einem höheren Antransport von Cl sollte somit auch die Abzehrrate erhöht sein. Dies wird bei Messungen im 1. und 2. Zug im Rahmen dieser Arbeit auch beobachtet, allerdings ist hier keine Quantifizierung möglich, da sich andere relevante Parameter wie z. B. die Rauchgastemperatur ebenfalls verändern.



**Abbildung 5 - 3:** Zusammenfassung der abgeschätzten Stoffströme für Cl bei der chlorkatalysierten aktiven Oxidation in MVA am Beispiel des 3. Zuges im GKS, hervorgehobene Zahlen: Einheit  $1 \cdot 10^{-11}$  mol/mm<sup>2</sup>s, blau: Stoffströme abgeschätzt, grau: Stoffströme aus Bilanz berechnet

## 6 ZUSAMMENFASSUNG

Für die vorliegende Arbeit wurden drei Ziele definiert: Die Identifikation und Quantifizierung von korrosionsrelevanten Parametern im Rauchgas, das heißt außerhalb des Brennbetts. Dies sollte zum einen durch die Charakterisierung der deponierten Partikel und zum anderen durch elektrochemische Messungen mit der Korrosionssonde erfolgen. Des Weiteren sollte die Standard-Messmethode des Korrosionsleitwerts (KLW) mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) validiert werden.

In Abbildung 6 - 1 sind die Ergebnisse dieser Arbeit schematisch zusammengefasst. Es sind die für die Korrosion als relevant angesehenen Parameter und ihr Einfluss auf den Korrosionsangriff dargestellt.

### **Identifikation und Quantifizierung von korrosionsrelevanten Parametern mittels Charakterisierung der deponierten Partikel**

Das für die chlorkatalysierte aktive Oxidation in Müllverbrennungsanlagen (MVA) relevante Cl wird über Chloride aus dem Rauchgas auf Überhitzern deponiert und durch Sulfatierung freigesetzt. Die deponierten Partikel wurden in Abhängigkeit von der Rauchgas- und Rohrwandtemperatur im Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH (GKS) analysiert.

Deponiert werden Sekundärpartikel (Durchmesser  $< 3 \mu\text{m}$ ), die sich beim Abkühlen und Übersättigen des Rauchgases aus dessen gasförmigen Bestandteilen bilden und hauptsächlich aus NaCl und KCl bestehen. Mit sinkender **Rauchgastemperatur** vom 1./ 2. zum 3. Zug im GKS wurde eine leichte Sulfatierung dieser Chloride beobachtet. Allerdings ist der Sulfatierungsgrad so gering, dass die Sulfatierung und damit die Freisetzung des Cl erst bei längeren Verweilzeiten, das heißt nach der Deposition der Partikel, relevant wird. Zum anderen werden Primärpartikel (Durchmesser  $10 - 40 \mu\text{m}$ ) deponiert, die als feste Partikel aus dem Brennbett ausgetragen werden. Sie bestehen hauptsächlich aus CaO, auf dessen Oberfläche sich beim Abkühlen des Rauchgases durch Reaktion mit HCl aus dem Rauchgas  $\text{CaCl}_2$  bildet. Zusammen mit den sich auch auf den Primärpartikeln ablagernden Chloriden NaCl und KCl kommt es zur Ausbildung einer Hülle auf den Primärpartikeln, die durch eutektische Schmelzpunktniedrigung bis in Bereiche von rund  $600^\circ\text{C}$  zähflüssig ist. Diese Hülle erhöht die Haft Eigenschaften der Primärpartikel. Bei entsprechend höheren Rauchgastemperaturen (im 1. Zug) ist die Hülle noch nicht gebildet und es werden keine Primärpartikel deponiert.

Die Menge der Cl-Fracht der Primärpartikel ist ein bis zwei Größenordnungen kleiner als die der Sekundärpartikel, so dass letztere vermutlich für die Korrosion relevanter sind.

Mit steigender **Rohrwandtemperatur** wurde eine Vergrößerung der deponierten Sekundärpartikeln beobachtet, die entsprechend der Ostwaldreifung über die Gasphase dicht über der Substratoberfläche stattfinden kann. Die Vergrößerung kann dabei durch den höheren Dampfdruck über kleineren Partikeln erklärt werden, durch den sich die kleinen Partikel wieder auflösen und größere Partikel stabil wachsen.

Die gemessene Größenverteilung der Sekundärpartikel bei niedriger Rohrwandtemperatur, das heißt ohne Vergrößerung nach der Deposition, stimmt mit den Analysen der Partikel im Rauchgas von C. F. Deuerling [Deuerling 2009] überein. Es ergibt sich eine sehr geringe Abscheidewahrscheinlichkeit für die Sekundärpartikel in der Größenordnung von rund 1%, die mit Berechnungen von Benker et al. [Benker 2005] übereinstimmt.

### **Identifikation und Quantifizierung von korrosionsrelevanten Parametern mittels elektrochemischer Messungen**

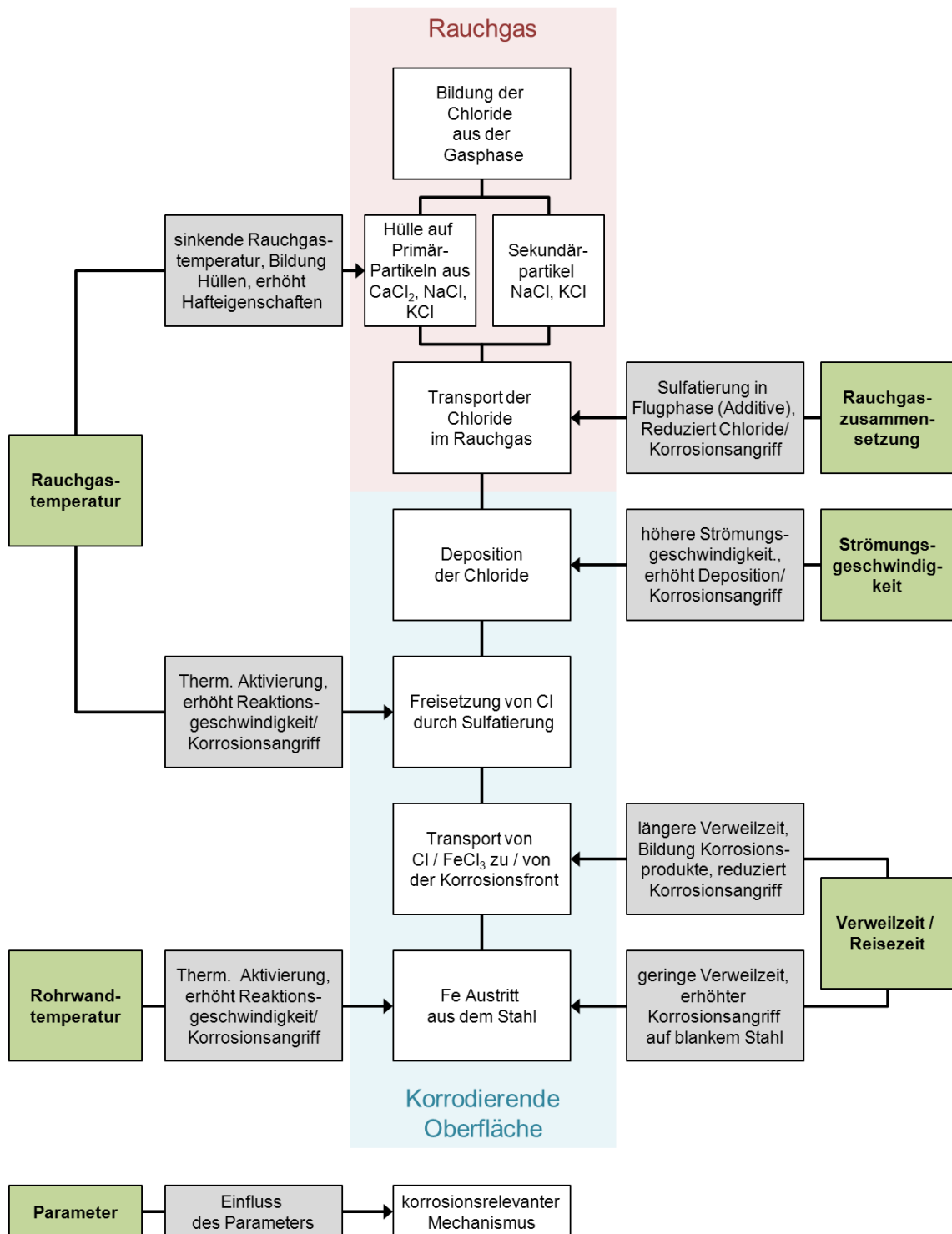
Die Variationen, der mittels KLV-Messungen im GKS, bestimmten Abzehrrate sind analog zu den Variationen der **Rohrwandtemperatur**. Entsprechend einer thermischen Aktivierung werden dabei die Korrosionsprozesse, die direkt am Stahl stattfinden beeinflusst, z. B. der Austritt der Fe-Ionen. Das heißt bei einer vergleichsweise höheren Rohrwandtemperatur werden mehr Ionen aus dem Stahl gelöst. Die ermittelte thermische Aktivierungsenergie liegt im Bereich von  $30 \pm 10$  kJ.

Es wird angenommen, dass die **Rauchgastemperatur** hauptsächlich Korrosionsprozesse, wie die Freisetzung von Cl mittels Sulfatierung, die außen am Belag stattfinden, beeinflusst. Die Quantifizierung der thermischen Aktivierungsenergie ist noch mit recht hohen Messungenauigkeiten behaftet. Die Aktivierungsenergie liegt in der gleichen Größenordnung wie die für den Austritt der Fe-Ionen.

Der Einfluss der Rauchgastemperatur auf den Korrosionsangriff zeigt sich auch in den Korrosionsprodukten: Qualitativ ist die Dicke der  $\text{FeCl}_2$ -Schicht ein Indikator für die Stärke des Korrosionsangriffs. Aufgrund der noch unzureichenden Datenmenge ist das Ergebnis jedoch statistisch nicht belastbar. Relevant scheint hier die höhere Sulfatierungsrate der deponierten Partikel außen am Belag durch eine vergleichsweise höhere Rauchgastemperatur zu sein, die dann zu einem höheren Cl-Gehalt in den Korrosionsprodukten und der Ausbildung einer vergleichsweise dickeren  $\text{FeCl}_2$ -Schicht führt.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Zunahme der Abzehrrate mit zunehmender **Strömungsgeschwindigkeit** nachgewiesen werden. Der Einfluss dieser auf die Abzehrrate war aufgrund der geringen Datenmenge nicht quantifizierbar. In Laborversuchen wurde bei entsprechend geringerer Strömungsgeschwindigkeit ebenfalls eine

geringere Abzehrrate gemessen. Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit wird auf den damit verbundenen erhöhten bzw. verringerten Antransport der korrosionsrelevanten Chloride zurückgeführt.



**Abbildung 6 - 1:** Zusammenfassung der korrosionsrelevanten Parameter und ihres Einflusses auf die einzelnen Mechanismen bei der chlorkatalysierten aktiven Oxidation

Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf den Korrosionsangriff zeigt sich auch in den Korrosionsprodukten und Belägen im GKS. Bei vergleichsweise höherem Korrosionsangriff wird in Analogie zum Einfluss der Rauchgastemperatur wiederum eine stärker ausgeprägte  $\text{FeCl}_2$ -Schicht gefunden. Des Weiteren weist der Belag bei höherer Strömungsgeschwindigkeit eine höhere Dichte an Sekundärpartikeln auf, die zusammen mit den Primärpartikeln einen kompakteren Belag bilden. Bei geringerer Strömungsgeschwindigkeit liegt eine lockere Packung von Primärpartikeln vor. Dies bestätigt die Vermutung, dass vor allem die Sekundärpartikel für den Antransport und die Freisetzung des Cl verantwortlich sind.

Messungen an zwei MVA mit im Vergleich zum GKS geringerer Abzehrrate, bei ähnlicher Rauchgastemperatur, weisen eine vergleichsweise geringe Dicke der  $\text{FeCl}_2$ -Schicht auf. In einem Fall konnte kein Cl in den Korrosionsprodukten nachgewiesen werden. Vermutlich ist die geringe Korrosion auf den geringen Antransport von korrosionsrelevantem Cl zurückzuführen, weil die Chloride z. B. vor der Deposition sulfatiert werden. Hieraus wird insbesondere deutlich, dass der Mechanismus der chlorkatalysierten aktiven Oxidation der relevante Korrosionsmechanismus in MVA ist und in Abwesenheit von Cl kaum Korrosion stattfindet.

Aus den Ergebnissen wird gefolgert, dass die im Rauchgas enthaltene Cl-Fracht entscheidend für den Korrosionsangriff ist, und das Cl in Form von NaCl und KCl in den Sekundärpartikeln oder als  $\text{CaCl}_2$  auf den Primärpartikeln deponiert wird.

Im Labor konnte bei einer elektrochemischen Messung mit NaCl als Cl-Lieferant eine Abzehrrate gemessen werden. Mit  $\text{CaCl}_2$  wurde keine Korrosion erzielt. Das  $\text{CaCl}_2$  sulfatierte schon in der Flugphase. Es bestätigt sich die Vermutung, dass die Sekundärpartikel und damit NaCl und KCl für die Korrosion die relevanteren Substanzen sind.

Eine Verringerung der Abzehrrate konnte im GKS durch die Zugabe des Additivs ChlorOut von der Firma Vattenfall erreicht werden. Bei dieser **Variation der Rauchgaszusammensetzung** sollen die korrosionsrelevanten Partikel vor der Deposition auf den Überhitzern sulfatieren. Nach zwei bis vier Tagen kontinuierlicher Eindüsung konnte mit einer KLV-Messung eine Reduktion der Abzehrrate um rund 10% nachgewiesen werden. Grund für den zeitlichen Versatz ist vermutlich, dass sich neue Gleichgewichte in den Korrosionsprodukten und Belägen einstellen müssen. Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass Variationen der Rauchgaszusammensetzung im Gegensatz zu Variationen der Rauchgas- und Rohrwandtemperaturen nur über deutlich längere Zeiträume wirksam werden.

Die Abzehrrate soll langfristig durch einen optimalen Betrieb der MVA gesenkt werden, das heißt eine optimale Regelung durch die verfügbaren Stellgrößen. Dazu ist es zunächst notwendig, zu verstehen, wie sich **Variationen der Betriebsparameter** auf die Abzehrrate auswirken. Es zeigte sich während des Rußblasens im GKS eine Redukti-

---

on der gemessenen Abzehrrate im 1. Zug. Dies kann primär auf die Lastabsenkung, die eine Absenkung der Rauchgastemperatur verursacht, zurückgeführt werden. Im 3. Zug wird beim Rußblasen trotz geringer Absenkung der Rauchgastemperatur nahezu simultan ein leichter Anstieg der Abzehrrate beobachtet. Der Mechanismus ist nicht eindeutig geklärt.

Für den 3. Zug des GKS wurde die **Zeitabhängigkeit** der Abzehrrate quantifiziert. Es zeigte sich eine sehr hohe Abzehrrate in der Anfangsphase. Dies ist beispielsweise beim Anfahren der MVA relevant, da hier die korrosionsrelevanten Chloride direkt auf den ungeschützten Überhitzerrohren abgeschieden werden und so ein erhöhter Materialabtrag stattfindet. Bei längeren Verweilzeiten haben die gebildeten Korrosionsprodukte und Beläge eine Schutzwirkung.

### **Validierung der Messmethode des K LW mittels EIS**

Bei der Standard-Messmethode des K LW mit der Korrosionssonde wurde angenommen, dass der Widerstand des Elektrolyten  $R_E$ , im Vergleich zu der für den Korrosionsangriff relevanten Größe, dem Ladungstransferwiderstand  $R_{CT}$ , vernachlässigbar ist. Mittels EIS konnte gezeigt werden, dass  $R_E$  nach ca. 600 h, der Zeitspanne für die Stabilisierung der Korrosionsprodukte und Beläge, einen konstanten Wert annimmt und über die gesamte Verweilzeit kleiner ist als  $R_{CT}$ . Mittels EIS gemessene Variationen von  $R_{CT}$  wurden analog bei der Messung des K LW nachgewiesen. Damit wurde die Standard-Messmethode der Korrosionssonde validiert.

Mit den EIS-Messungen wurden des Weiteren Erkenntnisse über die Reaktionskinetik gewonnen: In der Anfangsphase der Messung ist der Korrosionsangriff rein durchtrittsbestimmt. Das heißt der Austritt der Fe-Ionen ist der geschwindigkeitsbestimmende Parameter. Nach ca. vier Wochen kommen Diffusionsanteile hinzu, die durch eine Warburgimpedanz im Äquivalenzschaltbild beschrieben werden. Der Transport der Ladungsträger zwischen den Elektroden wird dann durch Gradienten im Elektrolyten beeinflusst und die Reaktion ist nicht mehr ausschließlich durchtrittsbestimmt.

### **Ausblick**

Die Quantifizierung der korrosionsrelevanten Parameter in MVA erfordert eine Vielzahl von Messungen, z. B. elektrochemische Messungen mit der Korrosionssonde. Für eine verlässliche Quantifizierung der thermischen Aktivierung sollten die Messungen über einen weiteren Temperaturbereich durchgeführt werden. Des Weiteren wäre es interessant, die Auswirkungen von Variationen der Rohrwandtemperaturen auf  $R_E$  und  $R_{CT}$  zu untersuchen. Daher wären Impedanzmessungen während dieser Variationen wünschenswert.

Zur Quantifizierung des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeit wäre es sinnvoll, diese an einer Position variieren zu können, da dann die Ergebnisse nicht von Variationen anderer Parameter, wie z. B. der Rauchgaszusammensetzung oder der Rauch-

gastemperatur, überlagert werden. Dies könnte möglicherweise durch Einbauten vor der Sonde, wie z. B. schwenkbare Bleche, bewerkstelligt werden, mit denen die Anströmung der Sonde durch das Rauchgas variiert werden kann. Hierbei werden die extremen Bedingungen für derartige Einbauten einigen konstruktiven Aufwand erfordern.

Es wäre zudem nützlich, die Sonde im Vergleich zu den Wärmetauschern unter extremeren Bedingungen, etwa bei einer höheren Rohrwandtemperatur, zu betreiben. So könnte man die Prozesse vermutlich beschleunigen und den Einfluss von Parametern in kürzeren Zeitspannen beurteilen.

Bei der Verminderung der Korrosion spielt höchstwahrscheinlich die Sulfatierung der Chloride in der Flugphase eine entscheidende Rolle. Mit Partikeleinfangversuchen in den Anlagen 1 und 2 könnte untersucht werden, ob die dort deponierten Partikel tatsächlich fast vollständig sulfatiert sind, wie es die Analysen der Korrosionsprodukte vermuten lassen. Wäre dies der Fall, so ist zu überlegen, warum die eigentlich langsame Sulfatierung dort in der Flugphase erfolgen kann. Durch Partikeleinfangversuche an verschiedenen Positionen in den Anlagen 1 und 2 könnte dann ermittelt werden, ob es einen für die Sulfatierung günstigen Bereich in diesen MVA gibt. Denkbar wäre, dass es im Rauchgasstrom Bereiche gibt, beispielsweise bei bestimmten Temperaturen, in denen sich die Partikel aufgrund von Verwirbelungen vergleichsweise lange aufhalten und daher in der Flugphase sulfatiert werden. Durch Variationen z.B. der Strömungsgeschwindigkeit könnte man dann versuchen, diese Bereiche in andern MVA künstlich zu erzeugen.



# ANHANG

## A.1 Werkstoffzusammensetzung

Die Zusammensetzung des Werkstoffes 16Mo3 für die Arbeits- und Gegenelektrode ist in Tabelle A - 1 und die des Werkstoffes Inconel für die Referenzelektrode in Tabelle A - 2 gezeigt.

**Tabelle A - 1:** Zusammensetzung von 16Mo3-Stahl (früher 15Mo3), Werkstoff-Nummer: 1.5415, nach EN 10028-2, nach [Lob 2011]

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Mo	Ni	Nb	N	V	Fe
Massen%, min.	0,12		0,4					0,25					Rest
Massen%, max.	0,2	0,35	0,9	0,025	0,01	0,3	0,3	0,35	0,3	0,02	0,012	0,02	

**Tabelle A - 2:** Zusammensetzung von Inconel, Werkstoff-Nummer: 2.4856, nach EN 10095, nach [Quick-Metall 2011]

	C	Al	Si	Mn	P	S	Ti	Cr	cu	Mo	Co	Nb/Ta	Fe	Ni
Massen%, min.	0,03							20		8		3,15		58
Massen%, max.	0,1	0,4	0,5	0,5	0,015	0,015	0,4	23	0,5	10	1	4,15	5	

## A.2 Berechnung des Dampfdruckes und der deponierbaren Menge der Chloride aus der Gasphase

### Dampfdruck

Wie z.B. in Haider [Haider 2010 b] erklärt, kann die Berechnung des Dampfdruckes  $p_D$  über die Clausius-Clapeyron-Gleichung hergeleitet werden.  $p_D$  einer festen oder flüssigen Phase hängt von der Differenz der freien Bildungsenthalpie der Gasphase  $G_g$  und der Bildungsenthalpie der festen bzw. flüssigen Phase  $G_{s/l}$  ab:

$$p_D = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{G_g - G_{s/l}}{R \cdot T}\right) \quad (\text{A - 1})$$

$p_0$  ist der Referenzdruck der Umgebung, der in der Regel bei 1 bar liegt.  $R$  ist die allgemeine Gaskonstante, sie hat einen Wert von 8,3144 J/mol·K

Die stoffspezifischen Werte für die freien Enthalpien sind z.B. bei I. Barin [Barin 1989] tabelliert.

### Deponierbare Menge der Chloride aus der Gasphase

Die Abschätzung der deponierbaren Menge erfolgt über die allgemeine Gasgleichung unter der Annahme, dass ein ideales Gas vorliegt:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{A - 2})$$

$n$  ist die Stoffmenge in Mol.

Hieraus ergibt sich die Stoffmenge pro Volumen  $n/V$  sie hat die Einheit mol/m<sup>3</sup>. Multipliziert mit der Strömungsgeschwindigkeit  $v$  an der entsprechenden Stelle, erhält man die deponierbare Menge pro Fläche und Zeit:

$$\frac{n}{V} \cdot v = \frac{p \cdot v}{R \cdot T} \quad (\text{A - 3})$$

Die Menge pro Fläche und Zeit wird in dieser Arbeit in mol/mm<sup>2</sup>·s angegeben.

### A.3 Abschätzung der Höhe der Sekundärpartikel mittels REM/EDX

Die Eindringtiefe  $R$  der Primärelektronen am REM hängt von der Beschleunigungsspannung  $U$  ab und kann über experimentelle Zusammenhänge von Fitting et al. [Fitting 1977] abgeschätzt werden:

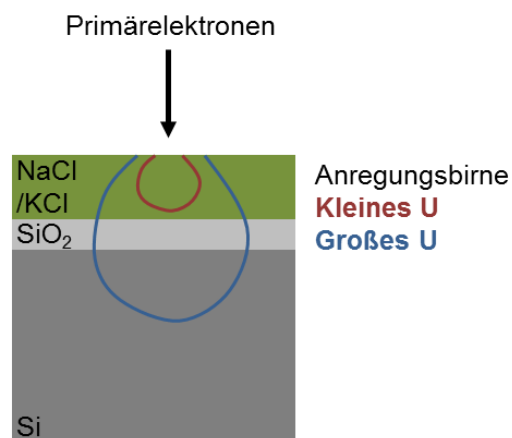
$$R = \rho^{-0.8} \cdot U^{1.3} \quad \text{für } U < 10 \text{ keV} \quad (\text{A - 4})$$

$$R = \rho^{-0.9} \cdot U^{1.7} \quad \text{für } U > 10 \text{ keV} \quad (\text{A - 5})$$

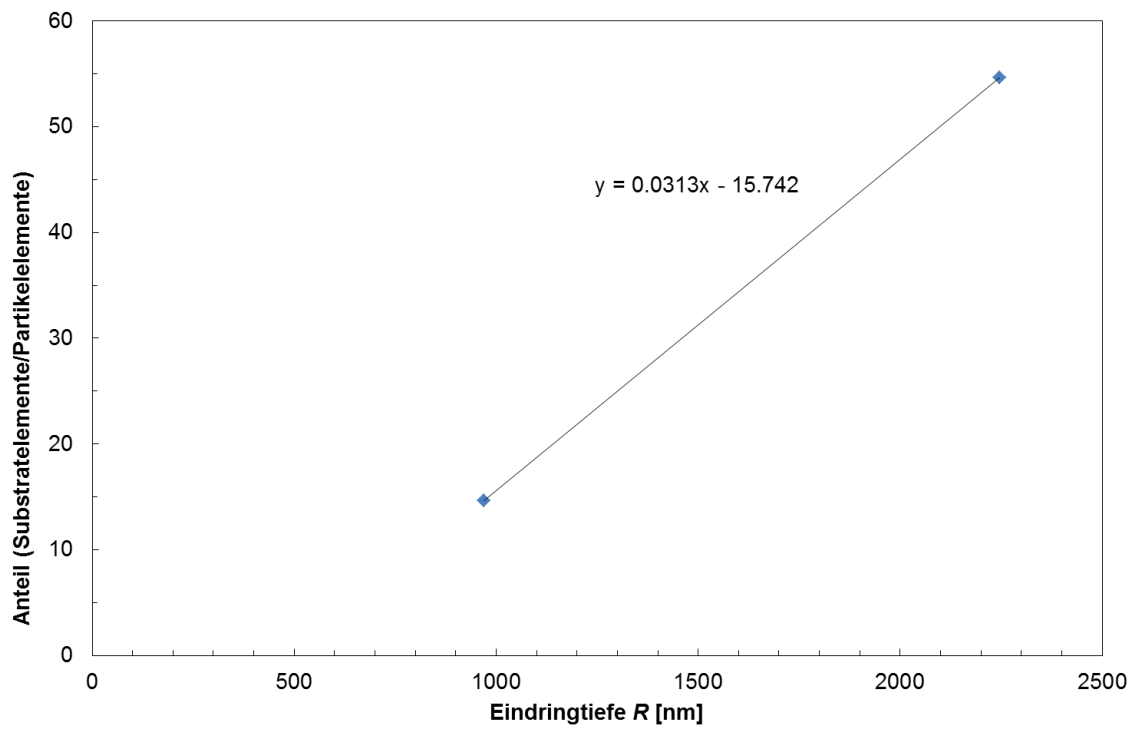
$R$  wird in Å, die Dichte  $\rho$  in g/cm<sup>3</sup> und  $U$  in keV eingesetzt.

In Abbildung A - 1 ist die Abhängigkeit der Größe der Anregungsbirne von der Beschleunigungsspannung schematisch skizziert. Je größer  $U$  ist, umso größer ist  $R$ . Bei den Partikeleinfangversuchen wird NaCl und KCl auf den Si Wafern abgeschieden, d.h. bei geringen  $U$  und somit einem kleinen  $R$  wird nur die obere Schicht, d.h. die Elemente Na, K und Cl mit dem EDX detektiert. Bei höherem  $U$  erhält man einen zusätzlichen Beitrag durch die Substratelemente Si und O.

Zur Ermittlung der Höhe der eingefangenen Partikel wird EDX an einer Position mit verschiedenen  $U$  durchgeführt und das Verhältnis der Substrat- (Si+O) zu Partikelelementen gegen  $R$  aufgetragen (vgl. Abbildung A - 2). Die Dicke der Chloridschicht ergibt sich durch Extrapolation der Geraden zum Wert  $y = 0$  und beträgt 503 nm.



**Abbildung A - 1:** Qualitativer Zusammenhang zwischen Beschleunigungsspannung der Elektronen und Anregungsbirne im REM/EDX



**Abbildung A - 2:** Anteil (Substratelemente/Partikelemente) in Abhängigkeit von  $R$  von Sekundärpartikel im 3. Zug bei 530 °C Rauchgastemperatur und 430 °C Substrattemperatur auf oxidierten Si-Wafern, EDX-Analyse mit dem REM bei 10 keV und 15 keV Beschleunigungsspannung

## A.4 Abschätzung der Rauchgasparameter

Die Rauchgastemperaturen am GKS an den Messpositionen können zum einen aus CFD-Simulationen von Warnecke et al. [Warnecke 2010] und zum anderen aus Temperaturmessungen mit verschiedenen Verfahren von Nordsieck et al. [Nordsieck 2009 a] abgeschätzt werden. In Abbildung A - 3 bzw. Abbildung A - 4 sind Querschnitte der CFD-Simulationen der Rauchgastemperatur auf Höhe der Messpositionen im GKS für die Linie 11 bzw. 12 dargestellt. Die Positionen des Sensors der Korrosionssonde sind mit schwarzen Kreisen markiert. Die Temperaturbereiche sind in Tabelle A - 3 aufgelistet. Außerdem sind die von Nordsieck et al. ermittelten Bereiche angegeben. Mit Ausnahme des Wertes im 2. Zug an der VW stimmen die Mittelwerte der Temperaturen der beiden Verfahren im Rahmen eines Fehlers von 2% überein. Die Rauchgastemperatur für diese Arbeit wird als Mittelwert aus den beiden Verfahren bestimmt und auf 10 K gerundet. Für die Position im 2. Zug an der VW wird der Wert von 600 K von Nordsieck et al. übernommen, da der Wert aus den CFD-Simulationen im Vergleich zur Vorderwand unrealistisch klein ist.

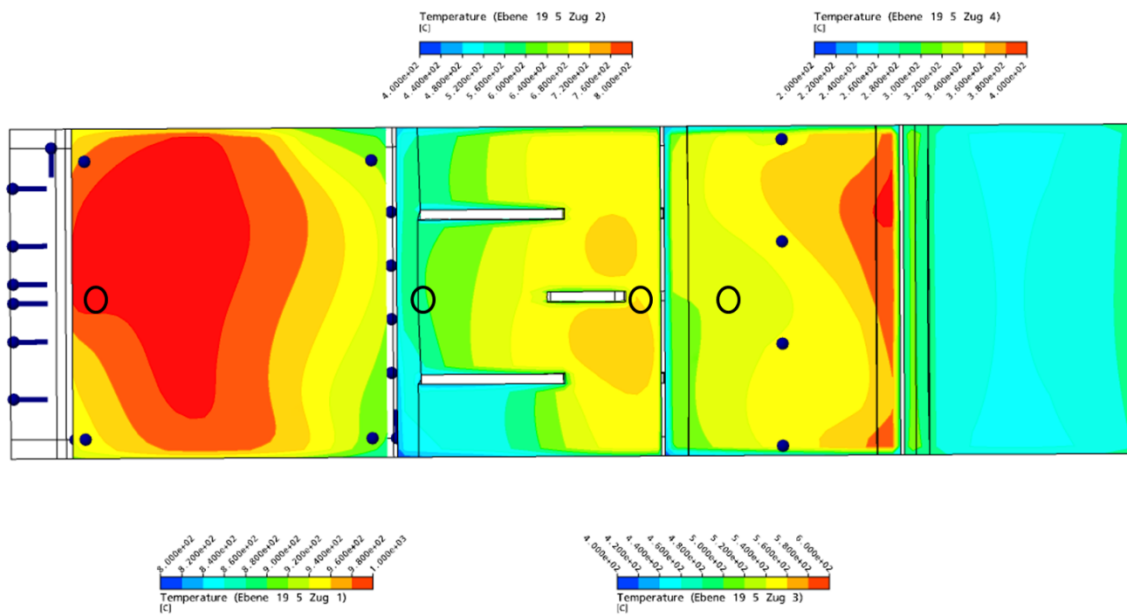
**Tabelle A - 3:** Temperaturen an den Messpositionen, abgeschätzt aus CFD-Simulationen von [Warnecke 2010] und Messungen von [Nordsieck 2009 a], für die Position im 2. Zug an der VW wurde nur der Wert aus der Messung berücksichtigt

Linie	Zug	Position	Rauchgastemperatur [°C]			
			aus CFD-Simulationen	MW	Messungen von Nordsieck an Linie 12	Mittelwert (gerundet)
11	1	VW	980 - 1000	990	935 - 978	970
	2	VW	520 - 560	540	600	600
		RW	680 - 760	720	702 - 711	710
	3	Mitte	520 - 540	530	526 - 543	530
12	1	Mitte	980 - 1000	990	935 - 978	970
	3	Mitte	500 - 540	530	526 - 543	530

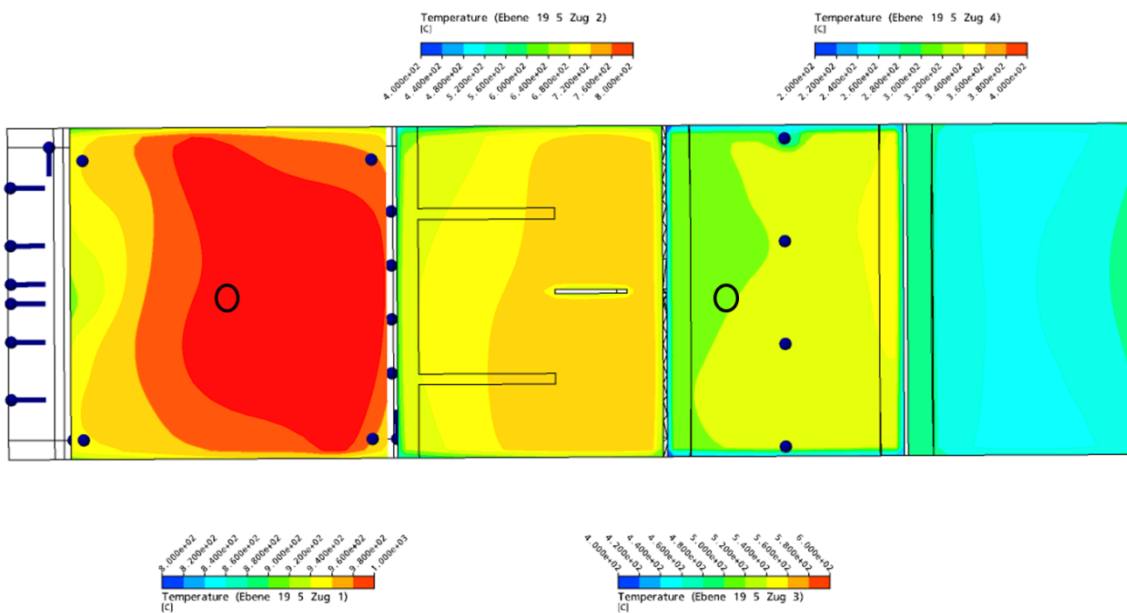
Die Strömungsgeschwindigkeiten am GKS werden analog zu den Rauchgastemperaturen aus CFD-Simulationen von Warnecke et al. [Warnecke 2010] abgeschätzt (vgl. Abbildung A - 5 und Abbildung A - 6). Die Ergebnisse sind in Tabelle A - 4 zusammengefasst.

**Tabelle A - 4:** Strömungsgeschwindigkeiten an den Messpositionen, abgeschätzt aus CFD-Simulationen von [Warnecke 2010]

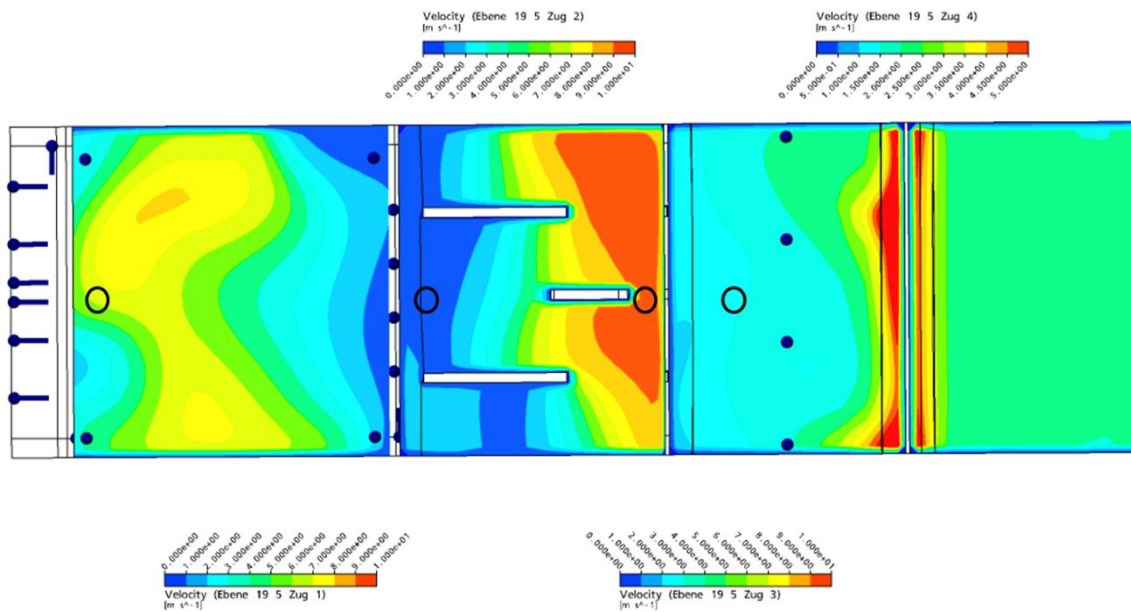
Linie	Zug	Position	Strömungsgeschwindigkeit [m/s]	
			aus CFD-Simulationen	Mittelwert
11	1	VW	6 - 7	6,5
	2	VW	0 - 1	0,5
		RW	9 - 10	9,5
	3	Mitte	2 - 3	2,5
12	1	Mitte	4 - 6	5,0
	3	Mitte	3 - 4	3,5



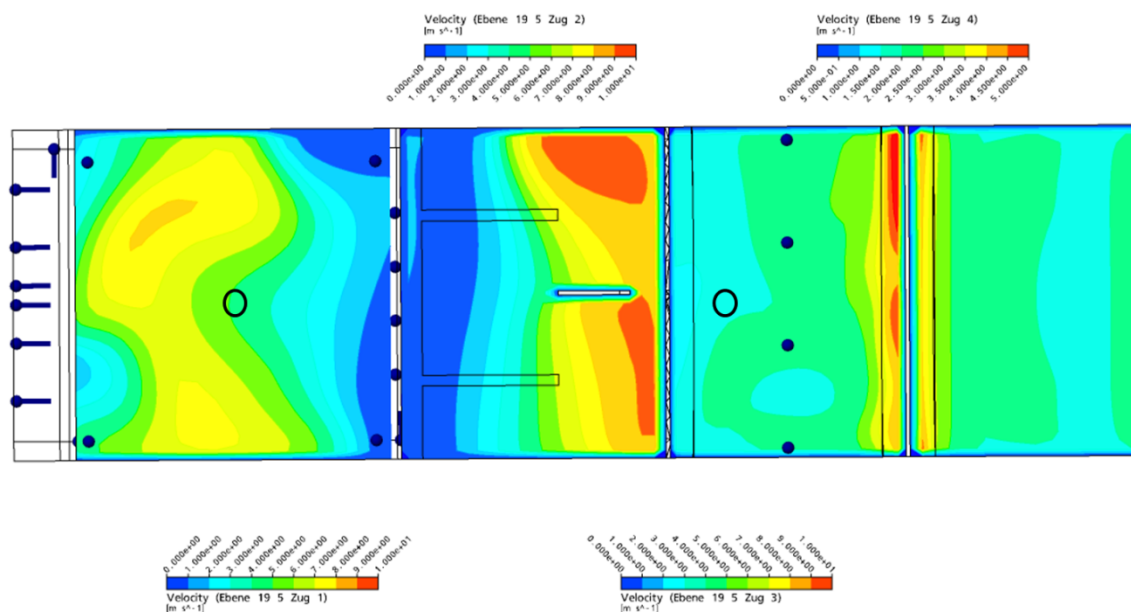
**Abbildung A - 3:** CFD-Simulation: Querschnitt der Temperaturverteilung auf Höhe der Messpositionen durch die vier Züge an Linie 11 im GKS, schwarze Kreise: Position des Sensors, nach [Warnecke 2010]



**Abbildung A - 4:** CFD-Simulation: Querschnitt der Temperaturverteilung auf Höhe der Messpositionen durch die vier Züge an Linie 12 im GKS, schwarze Kreise: Position des Sensors, nach [Warnecke 2010]



**Abbildung A - 5:** CFD-Simulation: Querschnitt der Verteilung der Strömungsgeschwindigkeit auf Höhe der Messpositionen durch die vier Züge an Linie 11 im GKS, schwarze Kreise: Position des Sensors, nach [Warnecke 2010]



**Abbildung A - 6:** CFD-Simulation: Querschnitt der Verteilung der Strömungsgeschwindigkeit auf Höhe der Messpositionen durch die vier Züge an Linie 12 im GKS, schwarze Kreise: Position des Sensors, nach [Warnecke 2010]





# LITERATURVERZEICHNIS

- [Ageb 2011] Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen e.V., <http://www.ag-energiebilanzen.de>, Stand 2011
- [Alonso-Herranz 2011] Alonso-Herranz E., *Short-term measurement of high-temperature chlorine induced corrosion and agglomeration during biomass and waste combustion*, Dissertation, Technische Universität München, München
- [Barin 1989] Barin I., *Thermochemical data of pure substances Part I + II*, Wiley - VCH, Weinheim
- [Belevi 2000] Belevi H., Moench H., *Factors Determining the Element Behavior in Municipal Solid Waste Incinerators. 1. Field Studies*, Environmental Science and Technology **34**, 2501-2506
- [Benker 2005] Benker B., Harpeng J., Warnecke R., *Deposition und Permeation*, VDI-Wissensforum „Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“, Hannover
- [Benker 2004] Benker B., Warnecke R., *Deposition und Permeation*, VDI-Wissensforum „VDI-Korrosionstagung“, Göttingen
- [Boonsongsup 1997] Boonsongsup L., Lisa K., Frederick Jr. W.J., *Kinetics of the Sulfation of NaCl at Combustion Conditions*, Industrial and Engineering Chemistry Research **36**, 4212 - 4216
- [Brown 1947] Brown M. H., DeLong W. B., Auld J. R., *Corrosion by Chlorine and by Hydrogen Chloride at High Temperatures*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry **39**, 839-844
- [Bauer 2010] Bauer M., *Untersuchung der Sulfatierungskinetik von Chloridpartikeln*, Bachelorarbeit, Universität Augsburg, Augsburg
- [Chartrand 2001] Chartrand P., Pelton A., D., *Thermodynamic Evaluation and Optimization of the LiCl-NaCl-KCl-RbCl-CsCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> System Using the Modified Quasi-chemical Model*, Metallurgical and Materials Transactions A **32 A**, 1361-1383
- [Christl 1989] Christl W., Rahmel A., Schütze M., *Behavior of Oxide Scales on 2.25 Cr-1Mo Steel During Thermal Cycling. II. Scales Grown in Water Vapor*, Oxidation of Metals **31**, 35 - 69

- [Corrmoran 2011]** Corrmoran GmbH, [www.corrmoran.de](http://www.corrmoran.de)
- [Deuerling 2009]** Deuerling C. F., *Untersuchungen zum Einfluss von Rauchgas-Aerosolen in Müll- und Biomasse-Verbrennungsanlagen auf die Hochtemperatur-Korrosion der Überhitzer*, Dissertation, Universität Rostock, Rostock
- [EcmWin 2009]** EcmWin Version 2.2.3, Software für Potentiostaten, Elektroniklabor Peter Schrems
- [Enders 2003]** Enders M., Spiegel M., Warnecke R., *Korrosion durch Beläge und Salzschnmelzen*, VGB Power Tech. Jhrg. **83** (4), 71 - 76
- [Fielder 1984]** Fielder W. L., Stearns C. A., Kohl F. J., *Reactions of NaCl with Gaseous SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>*, Journal of the Electrochemical Society **131** (10), 2414-2417
- [Fitting 1977]** Fitting H. J., Glaefcke H., Wild W., *Electron Penetration and Energy Transfer in Solid Targets*, Physica status solidi (a) **43**, 185-190
- [Foster 2007]** Foster N.A., Dräger R., Daublebsky von Eichhain C., Warnecke R., *Wärmetechnische Auslegung von Kesseln für Verbrennung von Reststoffen - Grundlagen und Korrosionsdiagramm*, VDI-Wissensforum „Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen 2007“, Frankfurt
- [Freedmann 1981]** Freedmann D., Diaconis P., *On the Histogram as a Density Estimator: L<sub>2</sub> Theory*, Zeitschrift für Wahrscheinlichkeitstheorie **57**, 453-476
- [GKS 2010]** Homepage des Gemeinschaftskraftwerks Schweinfurt GmbH, <http://www.gks-sw.de/>
- [Gellings 1981]** Gellings P. J., Tostmann K. H., *Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen - Eine Einführung*, Carl Hanser Verlag, München
- [Gestis 2011]** Stoffdatenbank - Gefahrstoffinformationssystem des Instituts für Arbeitsschutz der deutschen gesetzlichen Unfallversicherung, <http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-h.htm>, Stand 2011
- [Görner 2001]** Görner K., *Optimierung von Rostverbrennungsverfahren für Restabfälle unter sich verändern Anforderungsprofilen*, VDI-Seminar „Energetische Nutzung von Abfällen - Ersatzbrennstoffen“, Oberhausen
- [Grabke 1995]** Grabke H. J., Reese E., Spiegel M., *The Effect Of Chlorides, Hydrogen Chloride And Sulfur Dioxide In The Oxidation Of Steels Below Deposits*, Corrosion Science **37** (7), 1023 - 1043
- [Haider 2010 a]** Haider F., Horn S., Haque Z., Bauer M., Maisch S., Warnecke R., *Bestimmung kinetischer Daten zur Sulfatierung von Chloriden*, VDI-Wissensforum „Feuerung und Kessel - Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“, Frankfurt

- 
- [**Haider 2010 b**] Haider F., *Berechnung der Dampfdrücke der Chloride und der aus der Gasphase abgeschiedenen Mengen*, interne Mitteilung, Universität Augsburg
- [**Haider 2005**] Haider F., Waldmann B., Horn S., *Chemische Wechselwirkungen von Belägen und Korrosionsgrenzschichten*, VDI-Wissensforum „Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“, Hannover
- [**Hamann 1998**] Hamann C. H., Vielstich W., *Elektrochemie*, Wiley - VCH, Weinheim
- [**Harpeng 2006**] Harpeng J., Warnecke R., *Analyse von Belägen für Verfahrenstechnische und konstruktive Aussagen*, VDI Wissensforum „Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen - 2006“, Würzburg
- [**Harpeng 2005**] Harpeng J., Vodegel S., Warnecke R., *Beurteilung der Online-Belagsabreinigung durch Rußbläser und Klopfer*, VDI-Wissensforum „Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“, Hannover
- [**Henriksson 1979**] Henriksson M., Warnqvist B., *Kinetics of Formation of HCl (g) by the Reaction between NaCl (s) and SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O (g)*, Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development **18**(2), 249 - 254
- [**Horn 2009**] Horn S., Warnecke R., Haider F., Maisch S., *Quantifizierte Betrachtung des Stoffübergangs in Belägen und Korrosionsschichten zur Beschreibung der Korrosionsgeschwindigkeit*, VDI-Wissensforum „Feuerung und Kessel - Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“, Stuttgart
- [**Horn 2007**] Horn S., Haider F., Waldmann B., Warnecke R., *Transport der Schadstoffe zur Korrosionsfront - Modell für die Korrosion im Bereich 300 °C bis 500 °C Rohrwandtemperatur*, VDI Wissensforum „Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen - 2007“, Frankfurt
- [**Horn 2006**] Horn S., Haider F., Waldmann B., Warnecke R., *Vorgänge im Belag und an der Korrosionsfront - Sind Schmelzen zur Erklärung der Überhitzer-Korrosion erforderlich?*, VDI Wissensforum „Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen - 2006“, Würzburg
- [**ImageJ 2008**] Image J Version 1.40 g, Software von Wayne Rasband, National Institute of Health, <http://rsbweb.nih.gov/ij/>
- [**Kassebohm 1989**] Kassebohm B., *Prevention of corrosion by improved incineration quality*, Werkstoffe und Korrosion **40**, 153 - 156
- [**Kawahara 2002**] Kawahara Y., *High temperature corrosion mechanisms and effect of alloying elements for materials used in waste incineration environments*, Corrosion Science **44**, 223-245

- [Kmeth 2007]** Kmeth R., *Charakterisierung des Korrosionsangriffs von  $\text{CaCl}_2$  auf 15Mo3-Stahl in einer  $\text{O}_2$  /  $\text{SO}_2$  Atmosphäre*, Bachelorarbeit, Universität Augsburg, Augsburg
- [Kümmel 1994]** Kümmel J., *Dampfkessel in Hausmüll- bzw. Restmüll-Verbrennungsanlagen*, VDI-Seminar „Feuerungs-, Verbrennungs-, Vergasungstechniken“ Düsseldorf
- [Lang 1962]** Lang R. J., *Ultrasonic Atomization of Liquids*, Journal of the Acoustical Society of America **34**, 6 - 8
- [Lang 2008]** Lang W., *Röntgenographische Charakterisierung der Korrosionsprodukte an Überhitzerstählen*, Bachelorarbeit, Universität Augsburg, Augsburg
- [Lob 2011]** Lob GmbH, <http://www.lob-gmbh.de/de/werkstoffe/1.5415.html>
- [Maisch 2011]** Maisch S., Ziegler M., Deuerling C., Haider F., Horn S., *Korrosionsrelevante Bestandteile im Rauchgas von MVA*, VDI-Wissensforum „Feuerung und Kessel - Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen 2011“, Kassel
- [Maisch 2010 a]** Maisch S., Warnecke R., Horn S., Haider F., *Vorhaben EU 46: Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - Weiterentwicklung und Optimierung einer Online Korrosionssonde*, Projektabschlussbericht, Schweinfurt
- [Maisch 2010 b]** Maisch S., Waldmann B., Warnecke R., Haider F., Horn S., *Quantifizierte Korrosionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Rohrwand- und Rauchgastemperatur*, VDI-Wissensforum „Feuerung und Kessel - Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“, Frankfurt
- [Marstatt 2010]** Marstatt R., *Einsatz von Impedanzmessungen zur Untersuchung von Korrosionsvorgängen*, Bachelorarbeit, Universität Augsburg, Augsburg
- [Matsuda 2005]** Matsuda, H., Ozawa S., Naruse K., Ito K., Kojima Y., Yanase T., *Kinetics of HCl emission from inorganic chlorides in simulated municipal wastes incineration conditions*, Chemical Engineering Science **60**, 545-552
- [Nordsieck 2009 a]** Nordsieck H., Langer S., Warnecke R., *Genauigkeit von Temperaturmessungen in Müllverbrennungskesseln*, Projekt-Bericht, Schweinfurt
- [Nordsieck 2009 b]** Nordsieck H., Langer S., Müller V., Warnecke R., *ChlorOut und Temperaturmessungen am Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt*, VDI-Wissensforum „Feuerung und Kessel - Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“, Stuttgart
- [Nordsieck 2008]** Nordsieck H., Warnecke R., *EU 47: Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - Ergänzende Untersuchungen und Charakterisierung von Verbrennungsgasen, Partikeln und Belägen in Bezug auf Korrosionsvorgänge*, Projektabschlussbericht, Schweinfurt

- 
- [Nordsieck 2007]** Nordsieck H., Warnecke R., *EU 12: Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - Chemische Charakterisierung von Verbrennungsgasen in Bezug auf Korrosionsvorgänge - Gas*, Projektabschlussbericht, Schweinfurt
- [Oser 2003]** Oser M., Nussbaumer T., Müller P., Mohr M., Figi R., *Grundlagen der Aerosolbildung in Holzfeuerung*, Projektschlussbericht, Projekt 26688 für das Bundesamt für Energie und das Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern
- [Pawlowski 2007]** Pawlowski J., *Systematische Untersuchung zu Korrosionsprozessen an Feuerfestmaterialien in Müll- und Biomasseverbrennungsanlagen und Einsatzmöglichkeiten von Additiven und Korrosionsinhibitoren*, Dissertation, Fakultät für Geowissenschaften, Ludwig-Maximilians-Universität München, München
- [Quick-Metall 2011]** Qick-Metall, <http://www.quickmet.de/Werkstoffdatenblatt-2.4856.aspx>
- [Rademakers 2002]** Rademakers P., Hesseling W., van de Wetering J., *Review on corrosion in waste incinerators, and possible effect of bromine*, TNO Industrial Technology, Projektnummer: 007.61037/01.01, AM Apeldoorn, Niederlande
- [Schettler 2006]** Schettler D., *Untersuchungen zur Online-Erfassung der Hochtemperaturkorrosion von Kesselrohrwerkstoffen mit Hilfe elektrochemischer Messungen*, Fortschritt-Berichte VDI, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf
- [Schroer 2002]** Schroer C., Konys J., *Rauchgasseitige Hochtemperatur-Korrosion in Müllverbrennungsanlagen - Ergebnisse und Bewertung einer Literaturrecherche*, wissenschaftliche Berichte des Forschungszentrums Karlsruhe FSZK 6695, Karlsruhe
- [Strehblow 2000]** Strehblow H.-H., *Phenomenological and Electrochemical Fundamentals of Corrosion*, in Materials Science and Technology - Corrosion and Environmental Degradation, Hrsg.: Cahn R. W., Haasen P., Kramer E. J., Wiley - VCH, Weinheim
- [Stöcker 2000]** Stöcker H. (Hrsg.), *Taschenbuch der Physik - 4. Auflage*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main
- [Schwolow 2010]** Schwolow. R., *Entwicklung der thermischen Entsorgungskapazitäten in Deutschland und wichtigen Nachbarländern*, Remondis, <http://www.muellverbrennung-korbach.de/files/Remondis-Mai2010.pdf>
- [Spiegel 2006]** Spiegel M., Vogel D., *Laboruntersuchungen zur Korrosion in thermischen Anlagen*, Verfahren und Werkstoffe für die Energietechnik: Band 2 - Korrosion in Anlagen zur regenerativen Energieerzeugung, Faulstich M., Bendix D. (Hrsg.), Sulzbach-Rosenberg

- [Spiegel 2003]** Spiegel M., *Reaktion und Korrosion im System Rauchgase, Flugasche und metallische Rohrwerkstoffe*, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Aachen, Aachen
- [Stegmüller 2011]** Stegmüller T., *Untersuchung der Sulfatierung von Natriumchlorid*, Bachelorarbeit, Universität Augsburg, Augsburg
- [Tostmann 2001]** Tostmann K. H., *Korrosion - Ursachen und Vermeidung*, Wiley - VCH, Weinheim
- [Umweltbundesamt 2008]** Ittershagen M., *Stellenwert der Abfallverbrennung in Deutschland*, Kennnummer 3649, <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3649.pdf>, Dessau
- [Waldmann 2007 a]** Waldmann B., *Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallverwertung: elektrochemische Korrosionserfassung und Modellbildung*, Dissertation, Universität Augsburg, Augsburg
- [Waldmann 2007 b]** Waldmann B., Haider F., Warnecke R., Horn S., *Vorhaben EU 19: Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - Entwicklung und Betrieb einer online Korrosionssonde*, Projektabschlussbericht, Schweinfurt
- [Warnecke 2010]** Warnecke R., Weghaus M., Interne Mitteilung 02/2010 - CFD - Simulation mit Ansys-CFX Release 11.0
- [Warnecke 2009]** Warnecke R., Müller V., Haider F., Horn S., Maisch S., Nordsieck H., Weghaus M., *Entwicklungen zur Beschreibung der Geschwindigkeit der Hoch-Temperatur-Chlor-Korrosion*, VDI-Wissensforum „Feuerung und Kessel - Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“, Stuttgart
- [Warnecke 2008]** Warnecke R., Horn S., Weghaus M., *Feuerungssimulation zur Aufdeckung korrosiver Chloride - Feuerungschloride*, VDI-Wissensforum „Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen 2008“, Oberhausen
- [Warnecke 2005]** Warnecke R., *Einflüsse von Konstruktion und Verfahrenstechnik auf die rauchgasseitige Hochtemperatur-Chlor-Korrosion*, VDI-Wissensforum „Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“, Hannover
- [Warnecke 2004]** Warnecke R., Kautz K., *Übersicht über die verschiedenen Modelle zur HT-Korrosion*, VDI-Wissensforum „VDI - Korrosionstagung“, Göttingen
- [Warnecke 2003]** Warnecke R., *Neue Ansätze zum Verständnis der rauchgasseitigen belagsinduzierten Korrosion bei unterschiedlichen Bedingungen*, VDI-Wissensforum „Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und schadstoffreicher Fraktionen“, Göttingen

---

**[Zahs 1999]** Zahs A., Spiegel M., Grabke H. J., *The influence of alloying elements on the chlorine-induced high temperature corrosion of Fe-Cr alloys in oxidizing atmospheres*, Materials and Corrosion **50**, 561 - 578

**[Z-View 2010]** Software Z-View, Version 3.2 c der Firma Scribner Associates Inc., <http://www.scribner.com/zplot-and-zview-for-windows-software-downloads.html>





# DANKSAGUNG

Meine Arbeit konnte nur gelingen, weil mir viele Menschen mit ihrem physikalischen und technischen Wissen zur Seite gestanden sind und mich immer wieder motiviert haben. Besonders bedanken möchte ich mich bei:

**Herrn Prof. Dr. Siegfried Horn**, der mir die Durchführung dieser Arbeit an seinem Lehrstuhl ermöglichte. Für die zahlreichen Diskussionen, in denen er mit seinen Ideen und Ratschlägen sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

**Herrn Prof. Dr. Ferdinand Haider**, für seine Unterstützung bei der Durchführung meiner Arbeit durch seine vielen Ideen und Ratschläge, sowohl bei der Planung und Umsetzung der Messvorhaben, als auch bei den zahlreichen Diskussionen meiner Daten und Auswertungen und für die freundliche Übernahme der Zweitkorrektur meiner Arbeit.

Den Mitarbeitern der Firma Corrmoran GmbH: **Frau Dr. Barbara Waldmann** für die Einarbeitung in die Thematik sowie die Unterstützung bei der Planung und Durchführung der Messvorhaben und die Diskussion meiner Ergebnisse. **Herrn B. Stöcker** und **Herrn Stefan Maar** für den Bau der Sonden und Elektronikschränke, die Unterstützung bei der Durchführung der Messungen in den MVA, die technische Unterstützung und ihre vielen guten Ideen. Ohne sie alle wäre die Durchführung meiner Arbeit nicht möglich gewesen. Dem Geschäftsführer **Herrn Dr. Christian Deuerling** für das Korrekturlesen meiner Arbeit und die Diskussionen meiner Messergebnisse. Sowie den ehemaligen Mitarbeitern **Herrn Dr. David Schrupp - Heidelberger** und **Herrn Dipl. Phys. Thomas Ottenthal** für ihre Unterstützung bei der Umsetzung der Messungen.

Dem Leiter des GKS **Herrn Dr. Ragnar Warnecke**, für die Möglichkeit in Schweinfurt messen zu dürfen und auch schwierige Vorhaben dort umsetzen zu können. Für seinen unermüdlichen Einsatz und seine stetige Diskussionsbereitschaft. Weiterer Dank gilt den Mitarbeitern des GKS für ihre tatkräftige technische Unterstützung, stellvertretend seien **Herr Volker Müller**, **Herr Norbert Ott** und **Herr Wilfried Schulze** genannt.

Den Studenten **M. Sc. Ralf Kmeth** und **B. Sc. Waldemar Lang** für die Unterstützung beim Sondereinbau und Ausbau im GKS, sowie bei der Durchführung der Laborversuche zur elektrochemischen Messung. **B. Sc. Zafrul Haque**, **B. Sc. Matthias Bauer**, **Dipl. Phys. Mildred Kießig** und **B. Sc. Tobias Stegmüller** für die Unterstützung beim Aufbau des Laborversuches zur Sulfatierungskinetik, sowie die Durchführung der Ex-

perimente und Analysen dazu. **B. Sc. Roland Marstatt** für die Vorarbeiten zu den Impedanzmessungen im Labor, sowie die ersten Testmessungen in den MVA. **Dipl.-Phys. Andreas Buchschuster** für die Durchführung der Impedanzmessungen. Dem Doktoranden **Dipl. Phys. Matthias Ziegler** für seine Unterstützung beim Einfang der Partikel im GKS.

Meinen Kollegen am Lehrstuhl für Experimentalphysik I und II für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und für ihre Hilfsbereitschaft, besonders **Dipl. Ing-Wirt. (FH) Birte Kämmerer**, **Susanne Denzer**, **M. Sc. Christina Kunzmann**, **Dr. Robert Horny**, **Dipl. Phys. Alexandre Santos-Abreu**, **Dipl. Phys. Ray Frenzel**, **M. Sc. Stefan Richler**, **Dipl. Phys. Wolfgang Müller**, **Jürgen Mayer**, **Dipl. Phys. Marcin Malecha** und **Alexander Hupfer**.

**Dr. Judith Moosburger-Will** und **Dr. Matthias Klemm** für die Diskussionen meiner Daten und das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Der Feinmechanischen Werkstatt um **Andreas Sturm** für die technische Umsetzung beim Bau der Sonden.

**Dipl.-Chem. Hermann Nordsieck** vom Bayrischen Institut für angewandte Umweltforschung für seine Unterstützung in allen chemischen Fragen und seine stetige Diskussionsbereitschaft vor allem bei den Partikeleinfangversuchen.

**Robert Merkle** vom AMU für die ESEM-Aufnahmen.

Meinen ehemaligen Studienkollegen **Dr. Stephan Krohns** und **Dr. Florian Schrettle** für die aufmunternden Worte bei diversen Ausflügen zum Mittagessen.

All meinen Freunden, die mich immer unterstützen und motivieren. Ich danke euch allen, dafür, dass ihr an meiner Seite seid! Ganz besonders möchte ich mich bei **Ass. iur. Nicola Birk**, **Ragna David** und **Martina Karl** bedanken.

**M. A. Verena Wippich** für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Meiner Mutter **Erika Maisch** für all ihre Liebe und Fürsorge und für alles, was sie mir mit auf meinen Lebensweg gibt.

Meinem Freund **Sebastian Wagner** dafür, dass er an meiner Seite ist, und mich immer wieder mit seiner Lebensfreude ansteckt.

Ein Teil dieser Arbeit entstand im Rahmen des Projektes EfreKorr II-EU 46. Dank gilt dem **bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit und der Europäischen Union** für die finanzielle Unterstützung.

Dank gilt dem **Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie**, das einen weiteren Teil dieser Arbeit im Rahmen des Zentralen Innovationsprogramms Mittelstand (ZIM) finanziert hat.

Die Abbildung 2 - 18 bis Abbildung 2 - 20 wurden mit freundlicher Genehmigung von Herrn Dr. Christian Deuerling aus dessen Doktorarbeit übernommen.

---

Die Abbildung 2 - 12 und Abbildung 2 - 22 wurden mit freundlicher Genehmigung von Frau Dr. Barbara Waldmann aus deren Doktorarbeit übernommen.



# ZUR PERSON

## Curriculum Vitae

### Zur Person

Name:	Simone Maisch Master of Science (in Materialwissenschaften)
Geburtsdatum:	19.03.1982
Geburtsort:	Augsburg

### Beruflicher Werdegang

Apr. 2007 - Feb. 2008	Versuchingenieurin bei der WET Automotive Systems AG in Odelzhausen
-----------------------	---

### Wissenschaftlicher Werdegang

März 2008 - Feb. 2012	wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Experimentalphysik II, Dissertation bei Prof. Dr. S. Horn
Okt. 2004 - März 2007	englischsprachiges Masterstudium der Materialwissenschaften an der Universität Augsburg, Abschluss zum M. Sc.
Okt. 2001 - Sept. 2004	Bachelorstudium der Materialwissenschaften an der Universität Augsburg, Abschluss zum B. Sc.
Juli 2003 - Sept. 2003	Zweimonatiger Aufenthalt an der Universität Pittsburgh (USA)

### Schulbildung

Sept. 1992 - Juli 2001	Gymnasium A. B. v. Stettensches Institut in Augsburg, Abschluss mit allgemeiner Hochschulreife
Sept. 1988 - Juli 1992	Grundschule, Fröbelschule in Augsburg

## Publikationsliste

### Wissenschaftliche Publikationen

Maisch S., Ziegler M., Deuerling C., Haider F., Horn S., *Korrosionsrelevante Bestandteile im Rauchgas von MVA*, VDI-Wissensforum „Feuerung und Kessel - Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen 2011“, Kassel, 2011

Haider F., Ziegler M., Maisch S., Waldmann B., Buchschuster A., Warnecke R., *Elektrochemische Sondenmessungen zur Hochtemperaturkorrosion - neue Ergebnisse und Dateninterpretation*, VDI-Wissensforum „Feuerung und Kessel - Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen 2011“, Kassel, 2011

Maisch S., Waldmann B., Warnecke R., Haider F., Horn S., *Quantifizierte Korrosionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Rohrwand- und Rauchgastemperatur*, VDI-Wissensforum „Feuerung und Kessel - Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“, Frankfurt, 2010

Haider F., Horn S., Haque Z., Bauer M., Maisch S., Warnecke R., *Bestimmung kinetischer Daten zur Sulfatierung von Chloriden*, VDI-Wissensforum „Feuerung und Kessel - Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“, Frankfurt, 2010

Maisch S., Warnecke R., Horn S., Haider F., *Vorhaben EU 46: Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - Weiterentwicklung und Optimierung einer Online Korrosionssonde*, Projektabschlussbericht, Schweinfurt, 2010

Maisch S., Warnecke R., Waldmann B., Haider F., Horn S., *Validierung des Korrosionsdiagramms und Einfluss der Strömung auf die Korrosionsgeschwindigkeit*, VDI-Wissensforum „Feuerung und Kessel - Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“, Stuttgart, 2009

Horn S., Warnecke R., Haider F., Maisch S., *Quantifizierte Betrachtung des Stoffübergangs in Belägen und Korrosionsschichten zur Beschreibung der Korrosionsgeschwindigkeit*, VDI-Wissensforum „Feuerung und Kessel - Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“, Stuttgart, 2009

Waldmann B., Maisch S., Warnecke R., Müller V., Haider F., Horn S., *Online Korrosionsmonitoring mit der Korrosionssonde der Firma Corrmoran*, VDI-Wissensforum „Feuerung und Kessel - Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“, Stuttgart, 2009

Warnecke R., Müller V., Haider F., Horn S., Maisch S., Nordsieck H., Weghaus M., *Entwicklung zur Beschreibung der Hoch-Temperatur-Chlor-Korrosion*, VDI-Wissensforum „Feuerung und Kessel - Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“, Stuttgart, 2009

---

Waldmann B., Haider F., Horn S., Warnecke R., Maisch S., Müller V., Schrupp-Heidelberger D., Stöcker B., *Online Korrosionsmonitoring – Einsatz einer Korrosionssonde in Abfall- und Biomasseverbrennungsanlagen*, Müllhandbuch-digital, Band 3, 2009

Warnecke R., Müller V., Haider F., Horn S., Maisch S., Nordsieck H., Weghaus M., *Einfluss physikalischer Effekte auf die Hochtemperatur-Chlor-Korrosion (von Überhitzern in MVB, BVA, EVA etc.)*, Saxonia, Dampferzeugerkorrosion, 2009

### **Präsentationen**

Maisch S., Ziegler M., Deuerling C., Haider F., Horn S., *Korrosionsrelevante Bestandteile im Rauchgas von MVA*, VDI-Wissensforum „Feuerung und Kessel - Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen 2011“, Kassel, 2011

Maisch S., Waldmann B., Warnecke R., Haider F., Horn S., *Quantifizierte Korrosionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Rohrwand- und Rauchgastemperatur*, VDI-Wissensforum „Feuerung und Kessel - Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“, Frankfurt, 2010

Maisch S., Warnecke R., Waldmann B., Haider F., Horn S., *Validierung des Korrosionsdiagramm und Einfluss der Strömung auf die Korrosionsgeschwindigkeit*, VDI-Wissensforum „Feuerung und Kessel - Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“, Stuttgart, 2009